

Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

Patent Number: No. 2001-146580

(P-2001-146580A)

Date of disclosure: May 29, 2001

Int. Cl.	Distinguishing No.	F1	Theme code (reference)
C 09 J 123/08		C 09 J 123/08	4J004
7/02		7/02	Z 4J040
123/10		123/10	

Request for examination: pending numbers of claims: 9 OL

Application No.: No. 2000-253265 (P-2000-253465)

Application date: Aug. 24, 2000

Priority right claim number: No. H 11-257718

Priority right date: Sep. 10, 1999

Country claiming the priority right: Japan (JP)

Applicant: Sumitomo Chemical Manufacturing Co. Ltd.

5-33, 4-chome, Kitahama, Chuo-ku, Osaka, Japan

Inventor: Atsuko Ogawa

Sumitomo Chemical Manufacturing Co. Ltd., 5-1, Kanzaki Kaigan, Ichihara-shi,

Chiba, Japan

Inventor: Hirofumi Johoji

Sumitomo Chemical Manufacturing Co. Ltd., 5-1, Kanzaki Kaigan, Ichihara-shi,

Chiba, Japan

Inventor: Hideyori Hozumi

Sumitomo Chemical Manufacturing Co. Ltd., 5-1, Kanzaki Kaigan, Ichihara-shi,

Chiba, Japan

Assigned representative: Takashi Kuboyama, patent attorney (and 2 others)

Detailed report

(Name of invention)

tacky agent

Abstract (there is amendment)

(Object)

This invention offers a tacky sheet or film which maintains good tackiness without extreme changes as time goes even under low temperature or high temperature regardless of the temperature range of use. It also has excellent release properties and doesn't leave a residue on the surface after use.

(Solution)

A tacky agent which has the following characteristics: (1) Its tensile strength at cutting measured following JIS K 6251 is less than 2.0 MPa. At the same time, (2) It contains an olefin based copolymer EB (%) of resin acquired by blending a polypropylene based resin with less than 20 wt. % of a 20°C xylene soluble component that the following formula (formula 1).

$$S [2/6] \geq -800 \text{ (formula 1)}$$

Sphere of patent request

(claim 1)

Claim 1 is concerning a tacky agent which has the following characteristic: (1) Its tensile strength at cutting measured following JIS K 6251 is less than 2.0 MPa(2) It contains an olefin based copolymer EB (%) of resin acquired by blending a polypropylene based resin with less than 20 wt. % of a 20°C xylene soluble component that the following formula (formula 1).

$$S [2/6] \geq -800 \text{ (formula 1)}$$

(S [2/6] was obtained from the best least-squares fit of the fifth poly-tropic curve in the range of $P_a = 0.20$ to 0.60 (P_a is the weight ratio of olefin based copolymer contained in the resin) acquired by plotting tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio P_a of olefin based copolymer in the resin composition on the horizontal axis. The poly-tropic fit requires at least 7 data points $P_a = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$. If more data points are used, the gap between P_a values must be 0.10 or less.)

(Claim 2)

(2) Claim 2 is concerning the tacky agent in claim 1 which contains an olefin based copolymer where the tensile strength at failure EB (%) of resin acquired by blending a polypropylene based resin with less than 20 wt. % of 20°C xylene soluble component that satisfies the following formula (formula 2).

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.15 \text{ (formula 2)}$$

(R [3/5], S [2/6] were obtained from the best least-squares fit of the fifth poly-tropic curve in the range of $P_a = 0.30$ to 0.50 , $P_a = 0.20$ to 0.60 (P_a is the weight ratio of olefin based copolymer contained in the resin) acquired by plotting tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio P_a of olefin based copolymer in the resin composition on the horizontal axis. The poly-tropic fit requires at least 7 data points $P_a = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$. If more data points are used, the gap between P_a values must be 0.10 or less.)

(Claim 3)

Claim 3 is concerning the tacky agent in claims 1 or 2 where there is no peak over 1 J/g or higher in the melt curve or no peak over 1 J/g in the crystallization curve when the olefin based copolymer is measured using a differential scanning calorimeter (DSC) following JIS K 7122.

(Claim 4)

Claim 4 is concerning the tacky agent in claims 1 to 3 where the molecular weight distribution of the olefin based copolymer is 5 or less (M_w/M_n) measured by gel permeation chromatography (GPC).

(Claim 5)

Claim 5 is concerning the tacky agent in claims 1 to 4 where the limit viscosity $[\eta]$ measured using tetraline solvent at 135°C of the olefin based copolymer is in the range of 0.1 to 10.0 dl/g.

(Claim 6)

Claim 6 is concerning the tacky agent in claims 1 to 5 where the olefin based copolymer is acquired by co-polymerization of at least one of the following: ethylene, α -olefin, polyene compound, cyclic olefin, and vinyl aromatic compound.

(Claim 7)

Claim 7 is concerning a tacky agent which consists of a thermoplastic resin which contains (i) thermoplastic resin and (ii) one olefin based copolymer from among the ones stated in claim 1 to 6.

(Claim 8)

Claim 8 is concerning a tacky sheet or film of at least one layer or more which has a tacky layer which consists of one tacky agent from claims 1 to 7.

(Claim 9)

Claim 9 is concerning a hot melt adhesive which consists of a thermoplastic resin which contains (i) thermoplastic resin and (ii) one olefin based copolymer from among the ones stated in claims 1 to 6.

Detailed explanation of invention

[0001]

(Technical field that this invention belongs to)

This invention is concerning a tacky agent, a tacky sheet or film, and a hot melt adhesive. For instance, it is concerning a protective tacky film used for protecting against dust or scratches that is attached to the surface of a synthetic resin plate, plywood, metal plate, coated steel plate, etc. It also includes high-temperature masking tape for automobiles, tacky sheets or film used for masking tape during welding and immersing of a printed substrate, and a hot melt adhesive for adhesion of polyolefin resin.

[0002]

(Prior art)

Former tacky sheets or film used for surface protection have been used for processing, storing, transportation of construction materials, electric and electronic products, automobiles, etc. These tacky sheets and film have good tackiness. At the same time, they have to be easily peeled off without leaving adhesive residue on the surface. Recently, instead of a tacky sheet or film based on plasticizing vinyl chloride resin, a tacky sheet or film which uses a polyolefin resin base has been used. These polyolefin based tacky sheets or film are mainly formed co extruding a tacky layer of low crystallinity or amorphous types such as EVA, low density polyethylene; or a tacky layer consisting of elastomers such as SIS, SEBS with a base material. However, these tacky sheets or films change as time passes under high temperature. Because of this, tacky strength is increased, and it becomes difficult to remove, and tacky agent remains on the surface. A tacky sheet or film which does not change over time even in a high temperature environment is discussed in Japan patent No. H 4-55488. A tacky film with a tacky layer consisting of polyethylene with a melt index 1 to 20 g/10 min. or ethylene/ α -olefin copolymer under 0.92 g/cm² density is placed on one side of a thermoplastic substrate. Japan patent No. H 8-157791 discusses a tacky film with a tacky layer consisting of ethylene- α -olefin copolymer with an average molecular weight Mw of at least 5×10^4 , the ratio Mw/Mn of the average molecular weight and average molecular number Mn is 3 or less and the melting peak temperature during DSC analysis is at least 110°C. The melting heat is 100 J/g or less and the substrate consists of another polyolefin resin. However, these tacky films have low tackiness. Tackiness at low temperatures is extremely low.

[0003] Meanwhile, hot melt adhesive which contains EVA has been developed. However, since this has insufficient flexibility or crystallization, tackiness depends greatly on the temperature. Especially, satisfactory tackiness cannot be acquired at low temperatures. A temperature of at least the melting point or higher is necessary for application. These materials are not suitable for objects that are used over a wide temperature range.

[0004] The inventors of this invention found that these problems could be solved by using a new olefin based copolymer which has certain specific physical features and a thermoplastic resin which uses the olefin based copolymer. Their findings led to this invention.

[0005]

(Problem that this invention tries to solve)

This invention is concerning a new tacky agent which is made of a specific polymer which can offer a thermoplastic resin with an excellent balance of flexibility, heat resistance, cold resistance, weather resistance; a tacky sheet or film; and a hot melt adhesive which consist of the tacky agent. In more detail, it is concerning a tacky agent which is applied without use of an organic solvent that maintains good tackiness over time even under low or high temperatures.

[0006]

(Steps for solution)

The 1st invention is a tacky agent with the following characteristics: (1) Its tensile strength at cutting measured following JIS K 6251 is less than 2.0 MPa. At the same time, (2) It contains an olefin based copolymer EB (%) of resin acquired by blending a polypropylene based resin with less than 20 wt. % of a 20°C xylene soluble component that the following formula (formula 1).

$S [2/6] \geq -800$ (formula 1)

(S [2/6] was obtained from the best least-squares fit of the fifth poly-tropic curve in the range of Pa = 0.20 to 0.60 (Pa is the weight ratio of olefin based copolymer contained in the resin) acquired by plotting tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio Pa of olefin based copolymer in the resin composition on the horizontal axis. The poly-tropic fit requires at least 7 data points Pa = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70. If more data points are used, the gap between Pa values must be 0.10 or less.)

The 2nd invention is regarding a tacky sheet or film which uses the tacky agent above; the 3rd invention is concerning a hot melt adhesive which uses the tacky agent above.

[0007]

(Embodiment of this invention)

For the reasons above, the olefin based copolymer used in this invention has a tensile strength at cutting measured following JIS K 6251 of 2.0 MPa or less. Preferably, it is 1.8 MPa or less, more preferably, 1.6 MPa or less, even more preferably 1.4 MPa or less, even more preferably 1.2 MPa or less, even more preferably 1.0 MPa, even more preferably 0.8 MPa or less. When it is out of the range, the flexibility of the acquired olefin based copolymer and thermoplastic resin which contains the olefin based copolymer is inferior, and tackiness is inferior as well.

[0008] In addition, for reasons that will be explained later, in formula 1, preferably,

$S [2/6] \geq -800$, more preferably,

$S [2/6] \geq -200$, more preferably,

$S [2/6] \geq -100$, more preferably

$S [2/6] \geq -50$.

[0009] When the olefin based copolymer used in this invention does not satisfy formula 1; the balance of flexibility, heat resistance, cold resistance, and weather resistance of the olefin based copolymer and thermoplastic resin containing the olefin based copolymer is inferior; its properties depend on the environmental temperature, and it has inferior stability.

[0010] The fifth order poly-tropic curved is acquired by plotting the tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio Pa of olefin based copolymer contained in the resin on the horizontal axis for values of the weight percent Pa of olefin based copolymer = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70.

[0011] The tensile strength at failure EB (%) of the resin acquired by following JIS K 6251 can be measured at a pulling speed of 200 mm/min. using a dumbbell shaped No. 3

test piece. Three test samples were used, and the arithmetic mean average value is used as the test result. However, in order to acquire higher accuracy, 5 or more samples should be used, preferably 7 or even 9 or more. The arithmetic mean average of the tensile strength at cutting can be used as the result. To allow for damaged samples, values less than 80% of the average are discarded, and the arithmetic mean average of the remaining results is used.

[0012] A blend of olefin based copolymer and polypropylene based where the 20°C xylene soluble component is 20 % or less can be kneaded using a conventional kneading device, for example, a rubber mill, banbury mixer, pressure kneader, or a two-axis extruder. The kneading temperature is a temperature where all components are molten, and it is normally between 160 to 250°C, preferably 180 to 240°C. The acquired resin is molded into a predetermined thickness following JIS K 6758 to make the tensile test samples.

[0013] The fifth poly-tropic can be calculated by the method in “Statistical Methods for Chemist and Chemical Technicians (2nd edition)” (published by Tokyo Kagaku Dojin) 6·3 and 6·4. The correlation coefficient R acquired from the least squares fit and slope S can be calculated by the method in “Statistical Methods for Chemist and Chemical Technicians (2nd edition)” (published by Tokyo Kagaku Dojin) 6·3 and 6·4.

[0014] For shape stability, the olefin based copolymer used in this invention should satisfy, in addition to the above relation, the relation below (formula 2).

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.15 \text{ (formula 2)}$$

(R [3/5], S [2/6] were obtained from the best least-squares fit of the fifth poly-tropic curve in the range of Pa = 0.30 to 0.50, Pa = 0.20 to 0.60 (Pa is the weight ratio of olefin based copolymer contained in the resin) acquired by plotting tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio Pa of olefin based copolymer in the resin composition on the horizontal axis. The poly-tropic fit requires at least 7 data points Pa = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70. If more data points are used, the gap between Pa values must be 0.10 or less.)

[0015] In this relation, preferably,

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.20, \text{ more preferably,}$$

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.25, \text{ more preferably,}$$

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.30, \text{ even more preferably,}$$

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.35, \text{ even more preferably,}$$

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0.40.$$

[0016] When the olefin based copolymer used in this invention does not satisfy (formula 1) and (formula 2), the thermoplastic resin sometimes shows inferior stability such as bleeding on the surface as time passes, etc. Therefore, depending on the temperature where the using tacky agent is used, there are cases in which stable tackiness cannot be acquired over time. Meanwhile, when it is used as a tacky sheet or film, there are problems with residue.

[0017] For surface stability, the olefin based copolymer used in this invention should satisfy, in addition to the above relation, the relation below (formula 3).

$S [3/5] - S [2/6] \leq -50$ (formula 3)

(R [3/5], S [2/6] were obtained from the best least-squares fit of the fifth poly-tropic curve in the range of $P_a = 0.30$ to 0.50 , $P_a = 0.20$ to 0.60 (P_a is the weight ratio of olefin based copolymer contained in the resin) acquired by plotting tensile strength at failure EB (%) of the resin (following JIS K 6251) on the vertical axis and the weight ratio P_a of olefin based copolymer in the resin composition on the horizontal axis. The poly-tropic fit requires at least 7 data points $P_a = 0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$. If more data points are used, the gap between P_a values must be 0.10 or less.)

[0018] In this relation, preferably,
 $S [3/5] - S [2/6] \leq -70$, more preferably,
 $S [3/5] - S [2/6] \leq -90$, more preferably,
 $S [3/5] - S [2/6] \leq -110$, even ore preferably,
 $S [3/5] - S [2/6] \leq -120$.

[0019] When the olefin based copolymer used in this invention does not satisfy formula 2 and formula 3, the balance of flexibility, heat resistance, cold resistance, and weather resistance of the olefin based copolymer and thermoplastic resin containing the olefin based copolymer and surface shape stability is inferior, depending on the temperature where the tacky agent is used, and it may be unstable.

[0020] The polypropylene based resin (X) where the 20°C xylene soluble component is 20 wt. % or less in (2) of this invention is selected from polypropylene based resins in (i-4) below and which also satisfy the following requisites. 20°C xylene soluble component of the polypropylene based resin means numbers acquired by the methods and conditions stated below. That is, approximately 200 mg of polypropylene based resin is weighed and mixed in 100 ml of xylene, and it is dissolved for 50 minutes while the xylene is boiled. After the predetermined time, it is cooled for 20 minutes at room temperature, and the polypropylene based resin is crystallized at 0°C ice water. After that, it is kept for 1 hour in a 20°C water tub. Next, the xylene soluble components and xylene insoluble components are separated by filtering, and the xylene insoluble components are dried normally using a vacuum drier. The xylene insoluble component is then weighed. The weight difference with the original sample is used to calculate the weight of the xylene soluble component. The wt% of xylene soluble component is expressed as a percentage of the weight of the original sample.

[0021] The polypropylene based resin (X) with a 20°C xylene soluble component of 20 wt. % or less should have a crystallizing temperature T_c (°C) and crystallizing heat ΔH (mj/mg) measured using differential scanning calorie meter (DSC) which satisfy the following relation. (DSC measurement follows JIS K 7121 and JIS K 7122. For instance, using a DSC 220 C (manufactured by Seiko Electronics), both increasing temperature and decreasing temperature are measured at 10°C/min.)

$-10 \leq [\Delta H - (T_e \times 1.4) - 62] \leq 10$, more preferably,
 $-8 \leq [\Delta H - (T_e \times 1.4) - 62] \leq 8$, more preferably,
 $-6 \leq [\Delta H - (T_e \times 1.4) - 62] \leq 6$.

[0022] When the polypropylene based resin (X) with a 20°C xylene soluble component of 20 wt. % or less is not in the above range, an olefin based copolymer which can offer a thermoplastic resin with an excellent balance of flexibility, heat resistance, cold resistance, weather resistance, and also shape stability cannot be acquired.

[0023] The polypropylene based resin (X) with a 20°C xylene soluble component of 20 wt. % or less can be a crystallizing type polypropylene which has mainly an isotactic or syndiotactic structure. A random type which includes homo type or co-monomer is suitable. More preferably, it is a random polypropylene based resin which contains a co-monomer. This polypropylene based resin can use a gas phase polymerization method, bulk polymerization method, or solvent polymerization method. Although there is no specific restriction to average molecular weight of the polymer, it should be between 10,000 and 1,000,000.

[0024] The polypropylene based resin (X) with a 20°C xylene soluble component of 20 wt. % or less can be manufactured using the following materials: A Ziegler-Natta model catalyst made by combining a so-called solid type transition metal compound containing titanium and an organic metal component, or a metallocene catalyst which consists of a transition metal compound of the 4th to 6th group in the periodic table with at least one cyclopentadienyl group and an assisting catalyst and a single polymer of propylene acquired using slurry polymerization, gas phase polymerization, or bulk polymerization. In another method, the copolymer is acquired by polymerizing propylene and olefin with 2 to 12 carbon atoms. It is also possible to use products currently on the market for this purpose.

[0025] When the above requirements are not met; the balance of flexibility, heat resistance, cold resistance, and weather resistance features of the olefin based copolymer and thermoplastic resin containing olefin based copolymer is inferior, depending on the temperature where the tacky agent is used, and it may be unstable.

[0026] Next, for flexibility, the olefin based copolymer and thermoplastic resin containing the olefin based copolymer used in this invention should have the characteristics below in addition to the above characteristics. That is, the olefin based copolymer used in this invention should have bending elasticity (Ua (MPa)) that meets the following criteria as measured following JIS K 7203.

$Ua \leq 1.5 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$, more preferably,

$Ua \leq 1.4 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$, more preferably,

$Ua \leq 1.3 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$, even more preferably,

$Ua \leq 1.2 \times Sa \times (Ta/100)^{3.3}$.

If elasticity is not in the above range, flexibility of the olefin based copolymer and thermoplastic resin containing the olefin based copolymer may be inferior. There are cases where it has inferior tackiness. Also, in the above formula, Ua indicates the bending elasticity (MPa) of the homopolypropylene resin measured following JIS K7203. Ta indicates added the weight parts (wt. %) of homo polypropylene resin in the resin.

[0027] Next, the olefin based copolymer used in this invention is acquired by copolymerizing two or more monomer components selected from ethylene, α -olefin with 3 to 20 carbon atoms, polyene compounds, cyclic olefin, and vinyl aromatic group

compound; or polymers acquired from single polymerization using these monomers that have a structure equivalent to a copolymer. Specific examples of monomers which constitute such olefin based copolymer are represented by monomers (a) to (d) in the following list.

[0028] (a) α -olefin

The α -olefin with 3 to 20 carbon atoms used in this invention may be either straight chain or branched α -olefin. For example, straight chain type α -olefins include, for example, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nanodecene, 1-eicosene. As branched shaped α -olefin, for example, there are 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 2-ethyl-1-hexene, 2,2,4-trimethyl-1-pentene, etc. Preferably, it is straight chain type propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, etc.

[0029] (b) polyene compound

Polyene compounds used suitably for this invention include so-called shared polyene compounds which sandwich one single bond between double bonds, and other non-sharing polyene compounds. Shared polyene compounds include aliphatic shared polyene compounds and alicyclic shared polyene compounds. Suitable aliphatic shared polyene compounds include straight aliphatic shared polyene compounds and branched aliphatic shared polyene compounds. These aliphatic shared polyene compounds and alicyclic shared polyene compounds can contain an alkoxy group, aryl group, aryl oxy group, aralkyl group, or aralkyl oxy group. Examples of suitable aliphatic shared polyene compounds include 1,3-butadiene, isoprene, 2-ethyl-1,3-butadiene, 2-propyl-1,3-butadiene, 2-isopropyl-1,3-butadiene, 2-hexyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2,3-diethyl-1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-pentadiene, 2-methyl-1,3-octadiene, 2-methyl-1,3-decadiene, 2,3-dimethyl-1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-hexadiene, 2,3-dimethyl-1,3-octadiene, 2,3-dimethyl-1,3-decadiene, etc. Examples of suitable alicyclic shared polyene compounds include 2-methyl-1,3-cyclopentadiene, 2-methyl-1,3-cyclohexadiene, 2,3-dimethyl-1,3-cyclopentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-cyclohexadiene, 2-chloro-1,3-butadiene, 2,3-dichloro-1,3-butadiene, 1-fluoro-1,3-butadiene, 2-chloro-1,3-pentadiene, 2-chloro-1,3-cyclopentadiene, 2-chloro-1,3-cyclohexadiene, etc.

[0030] The shared polyene compound may be an aliphatic non-shared polyene compound, alicyclic non-shared polyene compound, or aromatic non-shared polyene compound. The aliphatic non-shared polyene compound may be straight or branched. The aliphatic non-shared polyene compound, alicyclic non-shared polyene compound, and aromatic non-shared polyene compound can contain alkoxy groups, aryl groups, aryl oxy groups, aralkyl groups, aralkyl oxy groups. Examples of suitable aliphatic non-shared polyene compounds include 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, 1,6-octadiene, 1,7-octadiene, 1,8-nonadiene, 1,9-decadiene, 1,13-tetradecadiene, 1,5,9-decatolyene, 3-methyl-1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 4-ethyl-1,4-hexadiene, 3-methyl-1,5-hexadiene, 3,3-dimethyl-1,4-hexadiene, 3,4-dimethyl-1,5-hexadiene, 5-methyl-1,4-heptadiene, 5-ethyl-1,4-heptadiene, 5-methyl-1,5-heptadiene, 6-methyl-1,5-heptadiene, 3-methyl-1,6-heptadiene, 4-methyl-1,6-heptadiene, 4,4-dimethyl-1,6-heptadiene, 4-ethyl-1,6-heptadiene, 4-methyl-1,4-octadiene, 5-methyl-1,4-octadiene, 4-ethyl-1,4-octadiene, 5-ethyl-1,4-octadiene, 5-methyl-1,5-octadiene, 6-methyl-1,5-octadiene, 5-ethyl-1,5-octadiene, 6-ethyl-1,5-octadiene, 6-methyl-1,5-

octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 6-ethyl-1,6-octadiene, 6-propyl-1,6-octadiene, 6-butyl-1,6-octadiene, 4-methyl-1,4-nonadiene, 5-methyl-1,4-nonadiene, 4-ethyl-1,4-nonadiene, 5-ethyl-1,4-nonadiene, 5-methyl-1,5-nonadiene, 6-methyl-1,5-nonadiene, 5-ethyl-1,5-nonadiene, 6-ethyl-1,5-nonadiene, 6-methyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, 7-ethyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,7-nonadiene, 8-methyl-1,7-nonadiene, 7-ethyl-1,7-nonadiene, 5-methyl-1,4-decadiene, 5-ethyl-1,4-decadiene, 5-methyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,5-decadiene, 5-ethyl-1,5-decadiene, 6-ethyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,6-decadiene, 6-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,6-decadiene, 7-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,7-decadiene, 7-ethyl-1,7-decadiene, 8-ethyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,8-decadiene, 9-methyl-1,8-decadiene, 8-ethyl-1,8-decadiene, 5-methyl-1,6-undecadiene, 9-methyl-1,6-undecadiene, 6,10-dimethyl-1,5,9-undecadiene, 5,9-dimethyl-1,4,8-decadiene, 4-ethylidene-8-methyl-1,7-nonadiene, 13-ethyl-9-methyl-1,9,12-pentadecadiene, 5,9,13-trimethyl-1,4,8,12-tetradecadiene, 8,14,16-trimethyl-1,7,14-hexadecadiene, 4-ethylidene-12-methyl-1,11-pentadecadiene, etc. Examples of suitable alicyclic non-shared polyene compounds include vinyl cyclohexene, 5-vinyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, cyclohexadiene, dicyclopentadiene, cyclooctadiene, 2,5-norbornadiene, 2-methyl-2,5-norbornadiene, 2,3-diisopropylidene-5-norbornene, 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 6-chloromethyl-5-isopropenyl-2-norbornene, 1,4-divinyl cyclohexane, 1,3-divinyl cyclohexane, 1,3-divinyl cyclopentane, 1,5-divinyl cyclooctane, 1-allyl-4-vinyl cyclohexane, 1,4-diallyl cyclohexane, 1-allyl-5-vinyl cyclooctane, 1-allyl-4-isopropenyl cyclohexane, 1-isopropenyl-4-vinyl cyclohexane, 1-isopropenyl-3-vinyl cyclopentane, methyl tetrahydro indene, etc. Examples of suitable aromatic non-shared polyene compounds include divinyl benzene, vinyl isopropenyl benzene, etc.

[0031] (c) cyclic olefin compound

Examples of suitable cyclic olefins used for the olefin based copolymer in this invention include norbornene, 5-methyl-norbornene, 5-propyl norbornene, 5,6-dimethyl norbornene, 1-methyl norbornene, 7-methyl norbornene, 5,5,6-trimethyl norbornene, 5-phenyl norbornene, 5-benzyl norbornene, 5-ethylidene norbornene, 5-vinyl norbornene, 1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-ethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2,3-dimethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-hexyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-ethylidene-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-fluoro-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 1,5-dimethyl-1,4,5,8-diethanol-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-cyclohexyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2,3-dichloro-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 2-isobutyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro naphthalene, 1,2-dihydro dicyclopentadiene, 5-chloronorbornene, 5,5-dichloro norbornene, 5-fluoronorbornene, 5,5,6-trifluoro-6-trifluoromethyl norbornene, 5-chloromethyl norbornene, 5-methoxy norbornene, 5,6-dicarboxyl norbornene anhydride, 5-dimethyl amino norbornene, 5-cyano norbornene, cyclopentene, 3-methyl cyclopentene, 4-methyl cyclopentene, 3,4-dimethyl cyclopentene, 3,5-dimethyl cyclopentene, 3-chloro cyclopentene, cyclohexene, 3-methyl cyclohexene, 4-methyl cyclohexene, 3,4-dimethyl cyclohexene, 3-chloro cyclohexene, cycloheptene, etc.

[0032] (d) vinyl aromatic compound

Examples of suitable vinyl aromatic compounds used for the olefin based copolymer in this invention include styrene, α -methyl styrene, p-methyl styrene, vinyl xylene, monochlor styrene, dichlor styrene, monobrom styrene, dibrom styrene fluoro styrene, p-tert-butyl styrene, ethyl styrene, vinyl naphthalene, etc.

[0033] Also in this invention, to promote stable tackiness that is one of the objects of this invention, preferred polymers consist of combinations of specific monomer selected from the monomers listed above. Examples of such polymers are listed as combinations (1) to (19) below.

- (1) olefin based copolymer acquired from the following. It has ethylene and α -olefin with 3 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compounds, cyclic olefin, and a vinyl aromatic compound
- (2) olefin based copolymer acquired from the following. It has ethylene and α -olefin with 4 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compounds, cyclic olefin, and a vinyl aromatic compound
- (3) olefin based copolymer acquired from the following. It has ethylene, propylene, and α -olefin with 4 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compounds, cyclic olefin, and a vinyl aromatic compound
- (4) olefin based copolymer in claim 1 acquired from the following. It has propylene and α -olefin with 4 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compounds, cyclic olefin, and a vinyl aromatic compound
- (5) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms
- (6) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and polyene compounds
- (7) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a cyclic olefin compound
- (8) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a vinyl aromatic compound
- (9) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, polyene compound, and cyclic olefin compound
- (10) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms
- (11) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a polyene compound
- (12) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a cyclic olefin compound
- (13) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a vinyl aromatic compound
- (14) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, polyene compound, and a vinyl aromatic compound

(15) olefin based copolymer which is acquired from co-polymerizing propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms

(16) olefin based copolymer which consists of propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a polyene compound

(17) olefin based copolymer which consists of propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a cyclic olefin

(18) olefin based copolymer which consists of propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, and a vinyl aromatic compound

(19) olefin based copolymer which consists of propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, polyene compound, and a vinyl aromatic compound

[0034] Among these, for stable tackiness at low temperatures, it is preferred to use the following specific combinations of polymers.

(2) olefin based copolymer acquired from the following. It has ethylene and α -olefin with 4 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compound, cyclic olefin, and vinyl aromatic compound.

(3) olefin based copolymer acquired from the following. It has ethylene, propylene, and α -olefin with 4 to 20 carbon atoms as requisites and copolymerizes at least one of the following monomer components: polyene compound, cyclic olefin, and vinyl aromatic compound.

[0035] Among these, for weather resistance of the tacky agent of this invention, the following specific combinations of polymers are preferred.

(9) olefin based copolymer which consists of ethylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms, polyene compound, and a cyclic olefin compound.

(10) olefin based copolymer which consists of ethylene, propylene, α -olefin with 4 to 20 carbon atoms

[0036] Next, the olefin based copolymer used in this invention should not have any melting peaks over 1 J/g, nor any crystallization peaks over 1 J/g when measured using a differential scanning calorimeter (DSC) following JIS K 7122. Furthermore, the glass transition temperature (T_g) of the olefin based copolymer used in this invention should be -10°C or less, more preferably -20°C or less, even more preferably -25°C or less. When this condition is not fulfilled, the adhesive containing it may be inferior in tackiness at low temperatures.

[0037] A suitable differential scanning calorimeter, for example, is a DSC 220 manufactured by Seiko Electronics. In both the heating and cooling processes, measurement is done at $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

[0038] The molecular weight distribution (M_w/M_n) measured by Gel Permeation Chromatography (GPC) of the olefin based copolymer used in this invention should be 5 or less, preferably 4 or less, more preferably 3 or less. If the molecular weight distribution is too wide, bleed out of low molecular weight component is increased, and the tacky agent containing it may not have sufficient tackiness especially at high temperatures. There are also cases where the surface of the object of application gets dirty easily.

[0039] The molecular weight distribution is measured by the gel permeation chromatograph (GPC) method (for example, 150 C/GPC device manufactured by Waters). The dissolving temperature is 140°C . The column used, for instance, may be a Shodex Packed Column A-80M manufactured by Showa Denkosha. The molecular weight standard is polystyrene (for instance, manufactured by Tososha, molecular

weight: 68 to 8,400,000). The polystyrene conversion weight average molecular weight (M_w), average molecular number (M_n), and the ratio (M_w/M_n) is adopted as the molecular weight distribution. To make the measurement, approximately 5 mg of polymer is dissolved in 5 ml of o-dichlorobenzene to make an approximately 1 mg/ml concentration. 400 μ l of this sample solution is injected, and the dissolved out solvent flow speed is set as 1.0 ml.min., and it is detected by a refractive index detector.

[0040] Next, the viscosity $[\eta]$ of the olefin based copolymer used in this invention should be limited by tetralin solvent to be 0.1 to 10.0 dl/g, more preferably 0.2 to 7.0 dl/g, even more preferably 0.3 to 5.0 dl/g. If the limiting viscosity is too low, the olefin based copolymer may have inferior heat resistance, and the tacky agent containing it may have inferior tackiness especially at high temperatures. On the other hand, if the limiting viscosity is too high, the olefin based copolymer may have inferior flexibility, and the tacky agent containing it may have inferior tackiness.

[0041] The limiting viscosity $[\eta]$ is measured in tetralin using an Ubbelohde viscometer. A 300 mg sample was dissolved in 100 ml tralin, and a 3 mg/ml solution was prepared. In addition this solution is diluted to $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, and $\frac{1}{5}$, and each of these is measured in a normal temperature oil tub at 135°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Each concentration was measured 3 times, and the acquired values are averaged.

[0042] The olefin based copolymer used in this invention can be manufactured using a conventional Ziegler-Natta type catalyst or conventional single site catalyst (metallocene based, etc.) However, for uniformity of composition of the acquired polymer, conventional single site catalysts (metallocene base) are best. Example of such single site catalysts include, for instance, the metallocene based catalyst in Japan patent No. S 58-19309, No. S 60-35005, No. S 60-35006, No. S 60-35007, No. S 60-35008, No. S 61-130314, No. H 3-163088, No. H 4-268307, No. H 9-12790, No. H 9-87313, No. H 10-508055, No. H 11-80233, No. H 10-508055; the complex non-metallocene based catalyst in Japan patent No. H 10-316710, No. H 11-100394, No. H 11-80228, No. H 11-80227, No. H 10-513489, No. H 10-338706, No. H 11-71420. Among these, in general, the metallocene catalyst is used. An especially good metallocene catalyst, for having at least one cyclopentadiene shape anion frame and also for flexibility of the polymer to be acquired, uses a transferred metal complex of the 3rd to 12th group in the periodic table which has a C1 contrast structure. In addition, one example of a suitable manufacturing method which use the metallocene catalyst to acquire a polymer with high molecular weight is the method in Japan patent No. H 11-206054.

[0043] Next, the thermoplastic resin made from the new olefin based copolymer and thermoplastic resin used in this invention is going to be explained.

[0044] The thermoplastic resin used in this invention contains (i) thermoplastic resin and (ii) the olefin based copolymer used in this invention as necessary components. There is no specific restriction on the amount used. However, for flexibility and heat resistance, the weight ratio of the thermoplastic resin /olefin based copolymer which constitutes the thermoplastic resin should be 1/99 to 95/5, more preferably 3/97 to 90/10, even more preferably 5/95 to 80/20.

[0045] Component (i) used in the thermoplastic resin in this invention is a thermoplastic resin. This (i) can be selected from a wide range of conventional thermoplastic resins. For instance, there are polyethylene based resins such as high density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, straight chain low density

polyethylene (LLDPE); polypropylene based resin, polybutene based resin, poly-4-methyl-penten-1 based resin, polystyrene based resin, polyester based resin, polyamide based resin, polyphenylene ether based resin, polyphenylene oxide resin, polyacetal based resin, polycarbonate based resin, etc. Preferably, it is (i-1) polyolefin resin. More preferably, it is (i-2) polyolefin based resin which has aliphatic olefin with 2 or more carbon atoms as its main component. Even more preferably, it is (i-3) polyolefin based resin which has aliphatic olefin with 3 or more carbon atoms as its main component. An especially good one is (i-4) polypropylene based resin.

[0046] The (i-4) polypropylene based resin is crystallizing polypropylene which mainly has an isotactic or syndiotactic structure. Products with a wide range of structures such as homo type, random type containing a co-monomer, or block polypropylene made by multi step polymerization can be used. The polypropylene based resin may be made by gas phase polymerization, bulk polymerization, solvent polymerization, or a multi step polymerization combining those. Although there is no specific restriction on the average molecular number of the polymer, it should be adjusted between 10,000 to 1,000,000.

[0047] As an index of crystallization of the (i-4) polypropylene based resin, for example, the melting point, crystal molten calorie, etc., can be used. The melting point should be 80°C to 176°C and the crystal molten calories should be 60 J/g to 120 J/g. If the melting point of the crystal is too low, or if the molten calories is too low there are cases when heat resistance of the acquired thermoplastic resin drops. Therefore, there are cases where the tackiness of the tacky agent drops at high temperatures.

[0048] The following to manufacturing methods for the (i-4) polypropylene based resin can be used. A Ziegler-Natta model catalyst can be used by combining a so-called solid type transition metal compound containing titanium and an organic metal component, or a metallocene catalyst which consists of a transition metal compound of the 4th to 6th group in the periodic table which has at least one cyclopentadienyl group and an assisting catalyst component, a single polymer of propylene is acquired using slurry polymerization, gas phase polymerization, bulk polymerization, solution polymerization, or a polymerization method which combines those. There is also a method which acquires copolymer by polymerizing propylene and at least 1 olefin selected from olefin with 2 to 12 carbon atoms other than that in one step or multiple steps. It is also possible to use products currently on the market.

[0049] The bending elasticity (U_b (MPa)) of the thermoplastic resin used in this invention measured following JIS K 7203 should satisfy the following formulae.

$$\begin{aligned} U_b &\leq 1.5 \times S_b \times (T_b/100)^{3.3}, \text{ more preferably,} \\ U_b &\leq 1.4 \times S_b \times (T_b/100)^{3.3}, \text{ more preferably,} \\ U_b &\leq 1.3 \times S_b \times (T_b/100)^{3.3}, \text{ even more preferably,} \\ U_b &\leq 1.2 \times S_b \times (T_b/100)^{3.3}. \end{aligned}$$

If the bending elasticity is not in the above range, flexibility of the thermoplastic resin may be inferior, there are cases where it shows inferior tackiness. In the above formula, U_b indicates bending elasticity (MPa) measured following JIS K7203. T_b indicates weight parts (%) of (a) in the thermoplastic resin composition.

[0050] The olefin based copolymer and thermoplastic resin which contains olefin based copolymer used in this invention can be combined, if necessary, with other conventional

thermoplastic resins, rubber, other appropriate components in the range that will not damage the object of this invention. The thermoplastic resin used in this invention can also contain (i) thermoplastic resin, (ii) olefin based copolymer used in this invention, (iii) other elastomers as necessary. The (i) thermoplastic resin can be selected from various kinds of ethylene based resin, various kinds of polypropylene based resin, various kinds of polybutene resin, various kinds of polymethyl pentene based resin, polystyrene based resin, copolymer resin of ethylene and acrylic acid base monomer, copolymer resin of ethylene and vinyl acetate base monomer, copolymer resin of ethylene and methacrylic acid base monomer, acryl resin, polyester based resin, polycarbonate based resin, nylon based resin, polyvinyl alcohol based resin, etc. The (iii) other elastomer may be, for example, ethylene/ α -olefin based copolymer rubber, ethylene/ α -olefin/polyene base copolymer rubber, as styrene base rubber, styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS), hydrolyzed styrene-isoprene-styrene block copolymer (SEPS), hydrolyzed styrene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS), etc., diene base rubber, or conventional crosslinking rubber. If necessary, it is possible to add other components, including, for example, rosin based resin, polyterpene based resin, synthetic petroleum resin, chroman based resin, phenol based resin, xylene based resin, and isoprene based resin, etc.

[0051] The olefin based copolymer and thermoplastic resin containing olefin based copolymer used in this invention can be, if necessary, cross linked by sulfur cross-linking, peroxide cross-linking, metal ion cross-linking, silane cross-linking, resin cross-linking, etc., by conventional methods. The cross-linking agents are the ones generally used for curing rubber. For example, there are sulfur, phenol resin, metal oxide, metal hydroxide, metal chloride, p-quinone dioime, or bis maleimide based cross-linking agent, etc. As cross-linking promoting agent, it is possible to use minium and oxide agents such as dibenzo thiazoyl sulfide. Dispersing agents such as a metal oxide such as zinc oxide and stearic acid may be used together if necessary. Metal oxides including zinc oxide, lead oxide, or magnesium oxide are used. Zinc oxide or magnesium oxide are preferred. Furthermore, the thermoplastic resin used in this invention can be actively cross-linked in the presence of a cross-linking agent.

[0052] The thermoplastic resin used in this invention can be acquired by kneading the components above using a conventional kneading device, for example, a rubber mill, blabender mixer, banbury mixer, pressure kneader, loader, or a two-axis extruder. The kneading machine can be closed type or open type. However, a closed type device which can be filled with inert gas is preferred. The kneading temperature is a temperature where all of the components are molten. It is normally between 160 to 250°C, preferably 180 to 240°C. The kneading time is not discussed since it depends on the type and amount of each component and the type of kneading device. However, when a kneading device such as a pressure kneader or banbury mixer is used, it is normally approximately 3 to 10 minutes. It is possible to knead all of the components together. In addition, it is possible to add some components after kneading part of the components.

[0053] It is possible to combine various kinds of stabilizers such as antioxidants, anti-aging agents, ozone deterioration preventing agents, UV absorbing agents, photo stabilizers, etc. as additional components of the olefin based copolymer and thermoplastic resin used in this invention. In addition, it is possible to combine additives such as static preventing agents, slipping agents, inner release agents, coloring agents, dispersing

agents, anti blocking agents, lubricants, or cloud preventing agents in appropriate amounts.

[0054] The olefin based copolymer and thermoplastic resin used in this invention may be combined with fillers such as glass fiber, carbon fiber, metal fiber, glass beads, asbestos, mica, calcium carbonate, potassium titanate whiskers, talc, alaiide fibers, barium sulfate, glass flaked, fluorine resin; mineral oil based softening agent such as naphthene oil, paraffin based mineral oil, etc., as additional components in appropriate amounts.

[0055] The olefin based copolymer and thermoplastic resin used in this invention may be combined with flameproof agents in appropriate amount as additional components.

Specific examples of flame-proof agents include inorganic compounds such as antimony based flame-proof agent, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, zinc borate, guanidine based flame-proof agent, zirconium based flame-proof agent; ester phosphate and phosphorus compounds such as ammonium polyphosphate, ethylene bis tris (2-cyanoethyl)phosphonium chloride, tris (tribromophenyl) phosphate, tris (tribromophenyl)phosphate, tris (3-hydroxypropyl)phosphine oxide; chlorine base flame-proof agents such as chlorinated paraffin, chlorinated polyolefin, perchloro cyclopentadecane; bromine based flame-proof agents such as hexabromo benzene, ethylene bis dibromo norbornane dicarboxy imide, ethylene bis tetrabromophthalimide, tetrabromo bisphenol A derivative, tetrabromo bisphenol S, tetrabromo dipentaerythritol, etc., and mixtures of these.

[0056] The olefin based copolymer and thermoplastic resin in this invention can be used with foaming agents. Specific examples of these foaming agents include sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate; nitroso compounds such as N,N'-dinitroso pentamethylene tetramine; azo compounds such as azo carbonamide, azo isobutyronitrile; benzene sulfonyl hydrazine, p, p'-oxybis (benzene sulfonyl hydrazide). When toluene sulfo wave processing is demanded, the desired polar polymer can be added. Specific examples of this polar polymer include ethylene and acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid, dicarbonic acid such as citraconic acid or its mono esters, acrylic acid or ester methacrylate such as methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, copolymers with co-monomer of one or more selected from vinyl esters of saturated carbonic acid such as vinyl acetate, vinyl propionate and its ionomers, sulfonyl hydrazide such as nilhydrazide, and toluene sulfonyl hydrazide derivatives. It is also possible to use foam promoting materials. As specific examples of foaming assistance materials, for example, there are salicylic acid, urea, and compounds of those.

[0057] In this invention, when high frequency processing is demanded, it is possible to add a desired polar polymer. As specific examples of such polar polymer, there are ethylene and mono carbonic acid such as acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid; dicarbonic acid such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid and monoesters of those; acrylic acid or methacrylic acid esters such as methyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate; copolymers or multi dimensional copolymers with co-monomers of one or more selected from vinyl esters of unsaturated carbonic acid such as vinyl acetate, vinyl propionate and its ionomers.

[0058] In the tacky agent of this invention, although a tackiness adding agent is not required, it can be added to improve tackiness and for other reasons. Suitable tackiness adding agent include, for example, natural rosin resin such as rosin, dammar, denatured rosin and its derivatives, terpene based resin and its denatured forms, aliphatic hydrogen

carbide resin, and so-called tackiness adding agents of chroman indene resin. Among these, terpene groups such as terpene phenol α -polyterpene are preferred. Specifically, there are YS resin TO-105, Clearon (manufactured by Yasuhara Chemical), Alcon, ester gum, and Pencil (manufactured by Arakawa Kagakusha).

[0059] The tacky agent of this invention can be used as two or more layers consisting of a layer of tacky agent and at least one outside layer. In this laminated body, the material which constitutes each layer can be either different or the same. The materials for each layer can be selected from other conventional thermoplastic resins, rubber, and other components. The thermoplastic resin in these materials can be selected from various kinds of ethylene based resin, various kinds of polypropylene based resin, various kinds of polybutene based resin, various kinds of polymethyl pentene based resin, polystyrene based resin, co-polymers of ethylene and acrylic acid based monomer, copolymers of ethylene and vinyl acetate base monomer, acrylic resin, polyester based resin, polycarbonate based resin, nylon based resin, polyvinyl alcohol based resin, etc. Suitable rubbers include, for instance, ethylene/ α -olefin based copolymer rubber, ethylene/ α -olefin/polyene base copolymer rubber, styrene base rubber, hydrolyzed styrene base rubber, diene base rubber, conventional cross-linking rubber. Other components include woven fabric, non-woven fabric, various kinds of stabilizers, various kinds of additives, fillers, mineral oil based softening agents, flameproof agents, high frequency processing assistance material, rosin based resin, polyterpene based resin, synthetic petroleum resin, chroman based resin, phenol based resin, xylene based resin, and isoprene based resin, etc. These can be used in appropriate amounts.

[0060] Although the manufacturing method for the above tacky agent is not restricted, each component can be kneaded using a dry blend or conventional kneading equipment such as rubber mill, brabender mixer, banbury mixer, pressure kneader, loader, or a two-axis extruder. It can be prepared as a single layer sheet or blown film, extrusion by T-die, single axis drawing, two axis drawing, calendaring, etc. Using a blown film manufacturing device or T die film manufacturing device, techniques such as co-extrusion, extrusion coating (also called extrusion laminating) are adopted, and a laminated sheet or film is prepared. Although the thickness of the acquired sheet or film is not restricted specifically, it is preferably 0.001 to 5 mm, more preferably 0.005 to 2 mm.

[0061] There are cases where the tacky agent of this invention is used as a tacky sheet or film which consists of a substrate and a tacky layer. The substrate is not specifically restricted. For example, in the case of thermoplastic resin, there are crystallizing polypropylene single polymerization or polypropylene based resins of random or block copolymers with propylene and small amount of α -olefin, low density polyethylene, middle density polyethylene, high density polyethylene, polyethylene based resins of linear low density polyethylene, poly-4-methyl-pentene-1 ethylene- α -olefin co-polymer, propylene - α -olefin co-polymer, ethylene-ethyl acrylate co-polymer, ethylene-vinyl acetate co-polymer, ethylene-methyl methacrylate copolymer, ethylene -n-butyl acrylate copolymer, etc. In addition, it is possible to use mixtures of the above. Among these, for effectively giving excellent flexibility, tackiness, and scratch resistance, polyethylene based resin or polypropylene based resin which has good compatibility with the olefin based copolymer used in tacky layer are preferred. For tacky layer and substrate to have tackiness without delamination, it is preferred that the thermoplastic resin used in the

tacky layer and substrate are the same. It is also better for recycling. In addition, tackiness can be controlled by controlling the ratio of olefin based copolymer and thermoplastic resin in the tacky layer. Furthermore, by increasing the amount of thermoplastic resin in the blend, it is possible to use it as the substrate.

[0062] The substrate can be a single layer sheet or film. It can be also two or more layers of composite sheet or film. The substrate can be clear. However, by coloring the above materials or printing, it can be used for various purposes.

[0063] In the tacky sheet or film of this invention, the substrate and tacky layer can be prepared as a laminated sheet or film by co-extrusion, extrusion coating (also called extrusion lamination) using a film-blowing device or T die film manufacturing device. Although the thickness of this sheet or film is not restricted specifically, it should be 0.001 to 5 mm, more preferably 0.005 to 2 mm.

[0064] In addition, when this tacky sheet or film is used as a roll product, release paper is put between the layers, or a silicon base or one which has a polyethylene imine long chain alkyl group addition product as its main component is used to reduce its affinity with its own back side. Also, if necessary, various kinds of functional additives to improve surface lubrication by combining mold-release agents or other additives can be used in the range that does not damage the effects of this invention.

[0065] The tacky agent acquired in this invention is suitable for wrapping, household and office, electric insulation or discrimination, fixing or bundling, repair, duct construction, masking tape (sheet or film), as a tacky sheet or film; for stainless steel or aluminum of construction materials as sheet or film for protection, plywood, steel plate, resin plate, glass, or a surface protection sheet or film for preventing scratches between or during processing steps for appliances, precise machining, automobile bodies, storing, transportation, or scratching in secondary process such as bending or pressing.

[0066] The hot melt adhesive acquired in this invention is suitable for adhesion of polyolefin based resins to each other, or polyolefin resin and different kinds of materials such as paper, wood, leather, cloth, various kinds of synthetic resin, metal, stainless steel, aluminum plate, plywood, steel plate, stone, or glass.

[0067] Various application methods are used. For instance, conventional hot melt techniques such as applying molten hot melt adhesive on the surface between a polyolefin molded body and the object of adhesion and compressing them immediately, or sandwiching a tape or sheet consisting of hot melt adhesive of this invention between the objects to be joined and placing the assembly in a hot air oven, heat pressing, or high frequency heating, etc., are used.

[0068]

(Examples of practice)

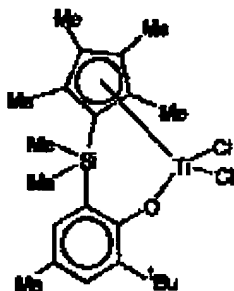
This invention is going to be explained in more detail according to the following examples of practice. However, they are just examples and are not meant to restrict this invention.

[1] Synthesizing of olefin based copolymer (table 1)

Example of practice 1

Using a SUS polymerization tool 100 L furnished with wings, copolymerization of ethylene, propylene, and 1-butene was done continuously. That is, hexane is supplied

at 83 L/hour, also, ethylene at 4.5 kg/hour, propylene at 1.9 Kg/hour, 1-butene at 17.1 kg/hour continuously as polymerization solvent from the lower part of the polymerization tool. Meanwhile, the polymerization solution is taken out continuously from the upper part of the polymerization tool so that the polymerization solution in the polymerization tool was 100 liters. Dimethyl silyl (tetramethyl cyclopenta dienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride, triphenyl methyl tetrakis (pentafluoro phenyl)borate, triisobutyl ammonium (called TIBA in the following) catalysts are each continuously supplied to the lower part of the polymerization tool at 0.012 g/hour, 0.640 g/hour, and 2.314 g/hour. Molecular weight is adjusted by hydrogen. Copolymerization reaction is done at 50°C by circulating cool water in a jacket attached to the outside of the polymerization tool. Next, a small amount of ethanol is added to the polymerization solution removed from the polymerization tool, and the polymerization reaction is stopped. After removing the monomer and washing in water, solvent is removed by steam in a large amount of water, and the copolymer is taken out and dried at 80°C for one day and night under reduced pressure. With above operation, ethylene-propylene-1-butene copolymer (polymer A) is prepared at 4.4 Kg/hour speed



dimethyl silyl (tetramethyl cyclopenta dienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride

[0069]

[2] analysis of olefin based copolymer

(1) IR measurement

When the olefin based copolymer is analyzed by IR, horizontal shake vibration of methylene was observed at 720 cm^{-1} , horizontal shake vibration of methyl group originated from methyl branch of propylene was observed at 1154 cm^{-1} , horizontal shake vibration of methyl group originated from ethyl of 1-butene was observed at 770 cm^{-1} . This confirmed that each monomer component was co-polymerized.

(2) limiting viscosity $[\eta]$

Viscosity was limited using an Ubbelohde viscometer in 135°C tetralin. A 300 mg sample was dissolved in 100 ml of tetralin to make a 3 mg/ml solution. In addition, this solution was diluted to $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$. Each concentration was measured in a normal temperature oil tub at 135°C ($\pm 0.1^\circ$). Measurement was repeated 3 times for each concentration, and the average value was used.

(3) measurement of molecular weight distribution

Molecular weight distribution was measured by gel permeation chromatography (GPC) (manufactured by Waters, 150 C/GPC device). The dissolving out temperature was 140°C. The column was a Sdex Packed Column A-80M manufactured by Showa Denko. The molecular weight standard was polystyrene (manufactured by Toso, molecular weight: 68 to 8,400,000). The polystyrene conversion average molecular weight (Mw), average molecular number (Mn), and ratio (Mw/M) are adopted as the molecular weight distribution. An approximately 5 mg sample is dissolved in 5 ml of o-dichlorobenzene, and it is set at approximately 1 mg/ml concentration. Next, 400 µl of this sample solution was injected. The dissolved out solvent flow speed was 1.0 ml/min., and it was detected by refractive index detector.

(4) differential scanning calorimeter (DSC) measurement

The differential scanning calorimeter (DSC 220C manufactured by Seiko Denshi Kogyosha) was used. The heating and cooling processes were done at 10°C/min.

[0070]

[3] evaluation of tacky sheet for surface protection (table 2)

Example of practice 2

90 wt. parts of olefin based copolymer (polymer A) and 10 wt. parts of Excelene EPX KS37G1 (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 2.5 g/10min.) were pre-kneaded using a plasticoder PLV 151 manufactured by Prabender Co. for 2 minutes at 200°C and 10 rpm. After that, kneading was done for 10 minutes at 80 rpm, and a tacky agent was acquired. This adhesive and homo polypropylene substrate (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 10 g/10 min.) were each used to form a 100 µm film. They were pasted together, and were heated and bonded in an oven at 200°C, and a tacky sheet for surface protection was acquired.

[0071]

Example of practice 3

80 wt. parts of olefin based copolymer (polymer A) and 20 wt. parts of Excelene EPX KS37G1 (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 2.5 g/10min.) were processed the same as example of practice 2.

[0072]

Example of practice 4

70 wt. parts of olefin based copolymer (polymer A) and 30 weight parts of Excelene EPX KS37G1 (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 2.5 g/10min.) were processed the same as example of practice 2.

[0073]

Example of practice 5

A substrate made of the tacky agent of example of practice 4 and Excelene EPX KS37G1 (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 2.5 g/10min.) was made into a laminated film using a blow molding machine manufactured by Braco Co. Specifically, this tacky agent was extruded from a φ 50 mm, L/D = 29 extrusion machine at 190°C. Meanwhile, Excelene EPX KS37G1 was extruded from a φ 50 mm, L/D = 29 extrusion machine at 190°C. These two were supplied to a multiple layer inflation die 150 mm φ in diameter, a 2 mm die rip, and 190°C die temperature. Next, the tacky agent was laminated on one side of substrate by blow molding at 1.5 blow rate, 5 m/min. pulling speed. As a result, a laminated film 100 µm thick with a 1/1 thickness ratio was manufactured.

[0074]

Example of practice 6

A three layer substrate was made from the tacky agent of example of practice 5 and homo propylene (manufactured by Sumitomo Kagaku Kogyosha, MFR = 7 g/10min.) using a three-part co-extrusion T die manufactured by CBC Tech (die width: 600 mm).

Specifically, this tacky agent was extruded from ϕ 40 mm, L/D = 32 extrusion machine at 230°C. Meanwhile, homo polypropylene was extruded from a dual extruder with ϕ 40 mm, ϕ 50 mm (both L/D = 32) at 230°C. These were turned into a two layer construction by a feed block and were extruded from a T die. They were cooled and solidified on a chill roll kept at 20°C, and a film with a 50 μ m thick tacky layer and 50 μ m thick substrate layer was acquired.

[0075]

Example of comparison 1

Except that ethylene- α -olefin copolymer (manufactured by Dow, product name: Affinity PF 1140, $[\eta]$ 0.98 dl/g Mw 1.7×10^5 , Mw/Mn 2.3, melting point 97.5°C, melting heat 86 J/g) was used as the tacky layer, the procedures in example of practice 2 were used.

[0076]

(performance test)

1. releasing strength

The tacky sheet or film from examples of practice 2 to 6 and example of comparison 1 were applied to a steel plate coated with melamine (manufactured by Kansai Paint).

After compression by a 5 kg rubber coated roller at 23°C, it was left for 30 minutes. The force required to remove the tacky sheet or film at 25 mm releasing width, 180°C peel angle, 500 mm/min. peeling speed, and 23°C was measured. It was left for 30 minutes at -20°C, and the removal force required at -20°C was measured.

2. release strength as time passes

Using similar methods, it was applied to a coated plate and left at 90°C x 15 hours. After each coated plate was cooled down to 23°C, the force required to remove the tacky sheet or film at 25 mm peeling width, 180°C peel angle, and 500 mm/min. peeling speed was measured.

3. evaluation of residue

After the release strength as time passes test was finished, the surface of the coated plate was observed by eye. The results from example of practice 2 to 6 and example of comparison 1 are shown in table 2.

[0077]

[4] hot melt adhesion evaluation (table 3)

Example of practice 7

50 wt. parts of olefin based copolymer (polymer A) and 50 wt. parts of alcon P-125 (Arakawa Kagakusha) were completely molten for 30 minutes at 180°C, and a tacky agent was acquired. Next, a tacky agent drawn between a two-axis drawn polypropylene film (25 μ m which used polypropylene of MI = 2) was applied at 50 μ m thickness. The polypropylene film was compressed at 60°C x 1 kg/cm² for 1 min. and it was left for 15 hours at 23°C. This test sample (25 mm x 50 mm) was used, and a release test (peel angle 180°, releasing speed 300 mm/min., 23°C) was done.

[0078] Example of comparison 2

Instead of the olefin based copolymer (polymer A) of example of practice 7, ethylene-vinyl acetate copolymer (MI = 7, vinyl acetate 28 wt. %) was used. Except for this change, similar procedures were used, and evaluation was done. Results from example of practice 7 and example of comparison 2 are shown in table 3.

[0079]

table 1

		Example of practice 1
		Polymer A
Polymerization temperature	°C	50
Ethylene	Kg/h	4.5
Propylene	Kg/h	1.9
1-butene	Kg/h	17.1
*1 (f)	g/h	2.314
*2 (g)	g/h	0.640
*3 (h)	g/h	0.012
Crystallization melting point	°C	None
Crystallization molten calorie	Mj/mg	None
Crystallization temperature	°C	None
Crystallization calorie	Mj/mg	None
Limiting viscosity [η]	Dl/g	0.89
GPC Mw/Mn		1.9
Pulling (JIS K 8251)		
Strength at cutting	MPa	0.07

*1 (f): triisobutyl aluminum

*2 (g): triphenyl methyl tetrakis (pentafluorophenyl)borate

*3 (h): dimethyl silyl (tetramethyl cyclopenta dienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride

[0080]

table 2

[g/25mm]

	23°C releasing strength	-20°C releasing strength	Releasing strength when time passes	Residue
Ex. Of practice 2	500	140	800	None
Ex. Of practice 3	900	200	120	None
Ex. Of practice 4	120	80	80	None
Ex of practice 6	550	20	20	None
Ex. Of practice	500	170	10	None

6				
Ex. Of comparison	8	0	0	None

[0081]
table 3
[g/25 mm]

	23°C releasing strength	−20°C releasing strength
Ex. of practice 8	4000	500
Ex of comparison 2	130	5

[0082]

(5) evaluation of thermoplastic resin

The combinations shown in table 4 and table 5 were pre-kneaded using a plasticoder PLV 151 model manufactured by Brabender for 2 minutes at 200°C and 10 rpm. After that, kneading was done for 10 minutes at 80 rpm. Next, following JIS K 6758, the composition was applied by press molding, and a sheet was manufactured.

Characteristics of the thermoplastic resin in this example of practice were measured by the following method.

Pulling test: JIS K 6521

Test sample shape: dumbbell shape No. 3 model

Pulling speed: 200 mm/min.

Number of test samples: 3

For tensile strength at failure EB (%), to omit irregular results, if the tensile strength was less than 80 % of the mean, the result was omitted. The arithmetic mean average of the remaining measurements was used as the result.

[0083]

(6) calculation

The tensile strength at failure EB (%) of the thermoplastic resin of examples of practice 9 to 14 acquired by blending the olefin based copolymer and polypropylene based resin of this invention and polypropylene resin in example of practice 15 was plotted against the weight ratio (Pa) of olefin based copolymer in the resin. The following fifth order formula was acquired. Distributing ratio (R2) was 0.9745.

$$EB = -28799 \times Pa^5 + 65859 \times Pa^4 - 48394 \times Pa^3 + 12995 \times Pa^2 - 1086 \times Pa + 870.15$$

(formula 4)

A straight line was fitted to (Formula 4) using the least squares method from $Pa = 0.20$ to 0.60 , and the slope $S [2/6]$ was found. The slope $S [2/6]$ was as follows, and (formula 1) was fulfilled.

$S [2/6] = 0.98$

$S [2/6] \geq -800$

[0084]
table 4

		Example of practice			
		9	10	11	12
Polymer A	Wt. %	20	30	40	50
PP-1	Wt. %	80	70	60	50
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50
Puling (JIS K 6251) Stretch at failure (EB)	%	890	860	83-	730

Propylene – ethylene random copolymer resin where MI of PP-1:230°C, 2.16 Kg loaded weight is 2.8 (g/min.) containing 3.7 wt. % and 20°C xylene soluble component is 3.2 %.

[0085]
table 5

		Example of practice		
		13	14	15
Polymer A	Wt. %	60	70	0
PP-2	Wt. %	40	30	100
Pa		0.60	0.70	0.00
Puling (JIS K 6251) Stretch at failure (EB)	%	750	850	870

[0086]
(Effects of this invention)

As explained above, according to this invention, regardless of the range of temperature, good tackiness is maintained without changing extremely as time passes even under low and high temperatures. The surface of the object will not be contaminated. A tacky sheet or film with excellent release properties can be offered. In addition, this invention offers a new hot melt adhesive which is bonded without using an organic solvent. It maintains good bonding without changing extremely as time passes, even in low and high temperatures.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146580

(P2001-146580A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 123/08		C 0 9 J 123/08	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
123/10		123/10	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-253465 (P2000-253465)
(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)
(31) 優先権主張番号 特願平11-257718
(32) 優先日 平成11年9月10日 (1999.9.10)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 小川 敦子
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(72) 発明者 常法寺 博文
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 使用温度範囲に係らず低温環境下や高温環境下でも極端な経時変化することなく好適な粘着性を維持し、使用後の被被覆体表面を汚染することなく剥離性に優れた粘着シート又はフィルムを提供する。

【解決手段】 (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2 . 0 M P a 以下であり、かつ
(2) 2 0 ° C キシレン可溶成分が 2 0 重量% 以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 1) を充足するオレフィン系共重合体を含有する粘着剤。

$$S [2 / 6] \geq - 8 0 0 \quad (式 1)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した引張切断時強さが 2. 0 M P a 以下であり、かつ
(2) 2 0℃キシレン可溶成分が 2 0 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 1) を充足するオレフィン系共重合体を含有する粘着剤。

$$S [2/6] \geq -800 \quad (\text{式 1})$$

(S [2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P a = 0. 20 \sim 0. 60$ (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線 (式) の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P a = 0. 00, 0. 20, 0. 30, 0. 40, 0. 50, 0. 60, 0. 70$ の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0. 10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【請求項2】 (2) 2 0℃キシレン可溶成分が 2 0 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) が、下記関係式 (式 2) を充足するオレフィン系共重合体を含有する請求項 1 記載の粘着剤。

$$R [3/5] - R [2/6] \geq 0. 15 \quad (\text{式 2})$$

(R [3/5]、R [2/6] は、樹脂組成物の引張切断時伸び E B (%) (J I S K 6 2 5 1 に準拠) を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P a = 0. 30 \sim 0. 50$ 、 $P a = 0. 20 \sim 0. 60$ (P a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す) の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $P a = 0. 00, 0. 20, 0. 30, 0. 40, 0. 50, 0. 60, 0. 70$ の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P a 値が、相互に 0. 10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

【請求項3】 オレフィン系共重合体が、示差走査熱量計 (D S C) を用い、J I S K 7 1 2 2 に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基づく 1 J/g 以上のピーク及び結晶化に基づく 1 J/g 以上のピークのいずれをも有しない請求項 1 又は請求項 2 記載の粘着剤。

【請求項4】 オレフィン系共重合体が、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C) で測定され

る分子量分布 (M_w/M_n) が 5 以下である請求項 1 ～ 3 記載のうちの一の粘着剤。

【請求項5】 オレフィン系共重合体が、温度 1 3 5℃におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が 0. 1 ～ 1 0. 0 d l/g である請求項 1 ～ 4 記載のうちの一の粘着剤。

【請求項6】 オレフィン系共重合体が、エチレン、炭素数 3 ～ 2 0 の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される 1 種類以上のモノマーを共重合して得られる請求項 1 ～ 5 記載のうちの一の粘着剤。

【請求項7】 (i) 熱可塑性樹脂及び(ii)請求項 1 ～ 6 記載のうちの一のオレフィン系共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる粘着剤。

【請求項8】 請求項 1 ～ 7 記載のうちの一の粘着剤からなる粘着層を有する少なくとも 1 層以上の粘着シート又はフィルム。

【請求項9】 (i) 熱可塑性樹脂及び(ii)請求項 1 ～ 6 記載のうちの一のオレフィン系共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物からなるホットメルト接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粘着剤、粘着シート又はフィルム、及びホットメルト接着剤に関する。たとえば、合成樹脂板、化粧合板、金属板、塗装鋼板などの表面に粘着して、塵の付着や傷つきがないように、その表面を保護するために使用される粘着フィルム、あるいは自動車などの焼き付け塗装時のマスキングテープや、プリント基板のハンダ浸漬時のマスキングテープ用などをはじめとした粘着シートやフィルム類などの粘着剤用途。ポリオレフィン樹脂の接着等のホットメルト接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、被被覆体の表面保護を目的とした粘着シート又はフィルムは、建築資材や電気、電子製品、自動車等の加工、保管、輸送時にもちいられており、このような粘着シート又はフィルムは、良好な粘着性を有するとともに、使用後は、各表面を粘着剤で汚染することなく容易に引き剥がすことができなければならない。近年、可塑化塩化ビニル樹脂を基材とした粘着シート又はフィルムに替わって、ポリオレフィン系樹脂を基材とした粘着シート又はフィルムが使用されるようになってきた。が、これらのポリオレフィン系樹脂を基材とした粘着シート又はフィルムは、主として E V A、低密度ポリエチレン等の低結晶性又は非晶質の粘着層や S I S、S E B S 等のエラストマーからなる粘着層を基材と共押出によって一体に形成されたものが使用されている。しかしながら、上記の粘着シート又はフィルムは、高温環境下に置かれると、経時変化をおこし、そのため粘着力が上昇して被被覆体からの剥離が困難となった

り、粘着剤が残存するなどの問題があった。また、高温環境下でも経時変化をおこさない粘着シート又はフィルムとして、特開平4-55488号公報には、熱可塑性樹脂からなる基材層の片面に、密度 0.92 g/cm^2 以下、メルトインデックス $1\sim 20\text{ g/10分}$ のポリエチレン又はエチレン/ α -オレフィン共重合体からなる粘着層が形成された粘着フィルムが開示されている。又、特開平8-157791号公報には、重量平均分子量 M_w が 5×10^4 以上、重量平均分子量と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n が3以下、DSC分析における融解ピーク温度が 110°C 以上、融解熱が 100 J/g 以下であるエチレン- α -オレフィン共重合体からなる粘着層と他のポリオレフィン系樹脂からなる基材との粘着フィルムが開示されている。しかしながら、これらの粘着フィルムは粘着性が低く、特に低温での粘着性は極端に低下する。

【0003】一方、EVA等を含有するホットメルト接着剤が開発されている。しかしながら、これらは柔軟性が不十分であったり、結晶性をもっていること等から、使用温度によって粘着性が大幅に変化したり、特に低温環境下では満足のいく粘着性が得られていない。また、融点以上の接着温度が必要であり、熱変形を受け易い被着材等の使用には不適當である。

【0004】かかる状況において、本発明者らは、ある特定の物性を有する新規なオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を用いた熱可塑性樹脂組成物を用いることにより、これらの課題が解決されされることを見出し、本発明に至った。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、柔軟性と耐熱性と耐寒性と耐候性のバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定の重合体を必須として構成される新規な粘着剤、該粘着剤からなる粘着シート又はフィルム、及びホットメルト接着剤を提供する点に関するものであり、詳しくは、有機溶剤を用いないで粘着もしくは接着し、接合体の置かれる環境温度に係らず低温環境下や高温環境下でも極端な経時変化することなく、好適な粘着性を維持する粘着剤に関するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち第一の発明は、(1) JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下であり、かつ(2) 20°C キシレン可溶成分が 20 重量%以下のポリプロピレン系樹脂とブレンドした場合に得られる樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) が、下記関係式(式1)を充足するオレフィン系共重合体を含有する粘着剤に係るものである。

$$S[2/6] \geq -800 \quad (\text{式1})$$

($S[2/6]$ は、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (JIS K 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組

成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 Pa を横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式の $Pa=0.20\sim 0.60$ (Pa は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す)の区間領域の重回帰曲線を最少2乗法により近似して得られる一次直線(式)の勾配を示す。なお、上記の重回帰式は、少なくとも、 $Pa=0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ の7点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 Pa 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。)

また、本発明のうち第二の発明は、上記の粘着剤からなる粘着シート又はフィルムに係るものであり、第三の発明は、上記の粘着剤からなるホットメルト接着剤に係るものである。

【0007】

【発明の実施の形態】後述の観点から、本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、JIS K 6251に準拠して測定した引張切断時強さが 2.0 MPa 以下のオレフィン系共重合体であり、好ましくは、 1.8 MPa 以下、更に好ましくは 1.6 MPa 以下、更に好ましくは 1.4 MPa 以下、更に好ましくは 1.2 MPa 以下、更に好ましくは 1.0 MPa 以下、特に好ましくは 0.8 MPa 以下である。該範囲を外れると、得られるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性に劣るため、それを含んで構成される粘着剤としての粘着力に劣る。

【0008】更に、同じく後述の観点からは、(式1)

において、好ましくは、

$$S[2/6] \geq -800$$

より好ましくは、

$$S[2/6] \geq -200$$

特に好ましくは、

$$S[2/6] \geq -100$$

最も好ましくは、

$$S[2/6] \geq -50$$

である。

【0009】本発明で使用されるオレフィン系共重合体が(式1)の関係を充足しない場合、得られるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性と耐熱性と耐寒性と耐候性のバランスに劣るため、それを含んで構成される粘着剤を使用して得られる接合体の置かれる環境温度によっては、安定した粘着力に劣る。

【0010】なお、樹脂組成物の引張切断時伸び EB (%) (JIS K 6251に準拠)を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 Pa を横軸にプロットして得られる曲線の5次重回帰により求められる重回帰式は、オレフィン系共重合体の

含有重量分率 P_a が 0.00、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 の各ブレンド組成点におけるデータを用いて計算されることが好ましい。

【0011】JIS K 6251 に準拠して得られた、樹脂組成物の引張切断時伸び E_B (%) は、たとえば試験片形状をダンベル状 3 号型とし、引張速度 200 mm/min の引張速度で測定することができる。また試験片の数は 3 個とし、相加平均値を測定結果として使用することができる。但し、より精度の高い測定結果を得るためには、試験片の数は好ましくは 5 個以上、より好ましくは 7 個以上更に好ましくは 9 個以上であり、得られた引張切断伸び値を相加平均して結果として用いることができる。また、イレギュラーな低伸び切断の結果を割愛する場合には、測定結果の中央値又は、中央をはさむ 2 個の平均値の 80% 以下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果を相加平均して求められる結果を用いることが好ましい。

【0012】また、オレフィン系共重合体と、20℃キシレン可溶成分が 20 重量% 以下のポリプロピレン系樹脂とのブレンドは、各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り温度は、混合された成分のすべてが溶解する温度であり、通常 160~250℃とされ、好ましくは 180~240℃とされる。得られた樹脂組成物は、JIS K 6758 に準拠した方法で、所定の厚さにプレス成形し、引張試験のサンプルとする。

【0013】なお、上記の 5 次の重回帰式は、たとえば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第 2 版）」（（株）東京化学同人発行）6・3 及び 6・4 に示される方法で算出することができる。また、最少二乗法を用いて直線回帰して得られる重相関係数 R 及び、勾配 S は、たとえば、「化学者及び化学技術者のための統計的方法（第 2 版）」（（株）東京化学同人発行）6・3 及び 6・4 に示される方法で算出することができる。

【0014】本発明で使用するオレフィン系共重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記（式 2）の関係を満足することが更に好ましい。

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.15 \quad (\text{式 2})$$

（ $R[3/5]$ 、 $R[2/6]$ は、樹脂組成物の引張切断時伸び E_B (%)（JIS K 6251 に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ （ P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す）の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線の重相関係数を示す。なお、

上記の重回帰式は、少なくとも、 $P_a = 0.00$ 、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70 の 7 点におけるデータを含むことを必須とし、更にそれ以上の場合には、全 P_a 値が、相互に 0.10 以下の一定の間隔であることを必須とする。）

【0015】かかる関係において、好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.20$$

より好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.25$$

更に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.30$$

特に好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.35$$

もっとも好ましくは、

$$R[3/5] - R[2/6] \geq 0.40$$

である。

【0016】本発明で使用するオレフィン系共重合体が、（式 1）及び（式 2）の関係を充足しない場合には、得られる熱可塑性樹脂組成物が、経時的に表面にブリードを発生させる等の表面性状安定性に劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤を使用して得られる接合体の置かれる環境温度によっては、経時的に安定した粘着力を得られない場合がある。一方、粘着シート又はフィルムとして用いた場合には、剥離後の粘着成分の表面への残存等の問題が発生する懸念がある。

【0017】本発明で使用するオレフィン系共重合体においては、同じく、樹脂組成物の表面性状安定性の観点からは、上記の関係に加えて、下記（式 3）の関係を満足することが更に好ましい。

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -50 \quad (\text{式 3})$$

（ $S[3/5]$ 、 $S[2/6]$ は、樹脂組成物の引張切断時伸び E_B (%)（JIS K 6251 に準拠）を縦軸に、樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率 P_a を横軸にプロットして得られる曲線の 5 次重回帰により求められる重回帰式の $P_a = 0.30 \sim 0.50$ 、 $P_a = 0.20 \sim 0.60$ （ P_a は樹脂組成物中に含有されるオレフィン系共重合体の含有重量分率を示す）の区間領域の重回帰曲線を最少 2 乗法により近似して得られる一次直線（式）の勾配を示す。）

【0018】かかる関係において、好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -70$$

より好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -90$$

特に好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -110$$

最も好ましくは、

$$S[3/5] - S[2/6] \leq -120$$

である。

【0019】本発明で使用するオレフィン系共重合体が、（式 2）及び（式 3）の関係を充足しない場合に

は、得られるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性と耐熱性と耐寒性と耐候性のバランス及び、表面性状安定性に劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤を使用して得られる接合体の置かれる環境温度によっては、安定した粘着力を得られない場合がある。

【0020】なお、本発明の(2)に記載されている、20℃キシレン可溶成分が20重量%以下のポリプロピレン系樹脂におけるポリプロピレン系樹脂(X)とは、後述の(i-4)として詳述されるポリプロピレン系樹脂から選択され、かつ後述の下記の要件を満たすポリプロピレン系樹脂である。なお、ポリプロピレン系樹脂の20℃キシレン可溶成分は以下の方法・条件に順じて得られる数字のことである。すなわち、200mg程度のポリプロピレン系樹脂を秤量し、キシレン100mlに混ぜ、キシレンを沸騰させた状態で50分間溶解させる。所定時間後、室温にて20分間放冷した後、0℃の氷水にてポリプロピレン系樹脂を結晶化させる。その後20℃の恒温水槽中に1時間保持する。次いで、キシレン可溶成分とキシレン不溶成分をフィルター分離し、キシレン不溶成分を真空乾燥機にて恒量になるまで乾燥し、キシレン不溶成分重量を求め、原試料との重量差からキシレン可溶成分重量を求めた。キシレン可溶成分(重量%)はキシレン可溶成分重量の原試料重量に対する百分率として求められる。

【0021】また、20℃キシレン可溶成分が20重量%以下のポリプロピレン系樹脂(X)は、合わせて示差走査熱量計(DSC)を用い測定した結晶化温度 T_c (℃)と結晶化熱 ΔH (mj/mg)が下記関係を満たすことが好ましい。(なお、DSCの測定は、JIS K 7121及び、JIS K 7122に準拠し、たとえば、DSC 220C(セイコー電子工業社製)にを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。)

$$-10 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 10$$

より好ましくは、

$$-8 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 8$$

更に好ましくは、

$$-6 \leq [\Delta H - (T_c \times 1.4) - 62] \leq 6$$

である。

【0022】20℃キシレン可溶成分が20wt%以下のポリプロピレン系樹脂(X)が該範囲を外れると、柔軟性と耐熱性と耐寒性と耐候性のバランス及び表面性状安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できる特定のオレフィン系共重合体を正確に判定することができない。

【0023】次に、20℃キシレン可溶成分が20重量%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタ

イブやコモノマーを含むランダムタイプが好ましく、より好ましくはコモノマーを含むランダムタイプのポリプロピレン系樹脂である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法を採用することができ、また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0024】20℃キシレン可溶成分が20重量%以下であるポリプロピレン系樹脂(X)を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせるチーグラ・ナック型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合で、プロピレンの単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0025】以上のパラメータを充足しない場合、得られるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性と耐熱性と耐寒性と耐候性のバランスに劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤を使用して得られる接合体の置かれる環境温度によっては、安定した粘着力を得られない場合がある。

【0026】次に、本発明で使用されるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性の点において、上記の特性に加えて下記特性を充足することが好ましい。すなわち、本発明で使用されるオレフィン系共重合体はJIS K 7203に準拠し測定されたホモポリプロピレン樹脂とブレンドして得られる熱可塑性樹脂組成物の曲げ弾性率(U_a (MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$U_a \leq 1.5 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$U_a \leq 1.4 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$U_a \leq 1.3 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$U_a \leq 1.2 \times S_a \times (T_a / 100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、得られるオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の柔軟性に劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤としての粘着力に劣る場合がある。なお、上記式において、 U_a はブレンドに用いたホモポリプロピレン樹脂のJIS K 7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、 T_a は熱可塑性樹脂組成物中のホモポリプロピレン樹脂の添加重量部数(重量

%)を表す。

【0027】次に、本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、ポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される2種類以上のモノマー成分を共重合して得られる共重合体、又は、これらのモノマーを用いた単独重合により得られる重合体が、共重合体に相当する構造を有する重合体に関するものであり、かかるオレフィン系共重合体を構成するモノマーの具体例としては下記(a)～(d)のモノマーが例示される。

【0028】(a) α -オレフィン

本発明で使用される、炭素数3～20の α -オレフィンとしては、直鎖状及び分岐状の α -オレフィンが含まれ、たとえば、直鎖状の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等が例示され、分岐状の α -オレフィンとしては、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 2, 4-トリメチル-1-ペンテン等が例示され、好ましくは直鎖状のプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等である。

【0029】(b) ポリエン化合物

本発明において好適に使用されるポリエン化合物としては、二重結合間に単結合を1つ挟んだいわゆる共役ポリエン化合物や、それ以外の非共役ポリエン化合物が含まれる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族共役ポリエン化合物及び、分岐状脂肪族共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族共役ポリエン化合物及び脂環族共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族共役ポリエン化合物としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、イソプレレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-デカジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-デカジエン等が例示される。脂環族共役ポリエン化合物

としては、たとえば、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロヘキサジエン等が例示される。

【0030】非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物等があげられる。脂肪族非共役ポリエン化合物としては直鎖状脂肪族非共役ポリエン化合物及び分岐状脂肪族非共役ポリエン化合物が含まれる。また、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物及び芳香族非共役ポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を含んでいてもよい。脂肪族非共役ポリエン化合物のとしては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-エチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-

1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン、6, 10-ジメチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘキサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジエン等が例示される。脂環族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ビニルシクロヘキセン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、2-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が例示される。芳香族非共役ポリエン化合物としては、たとえば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン等があげられる。

【0031】(c) 環状オレフィン化合物

本発明で使用するオレフィン系共重合体を構成するために使用される、環状オレフィンとしては、たとえば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボ

ルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が例示される。

【0032】(d) ビニル芳香族化合物

本発明で使用するオレフィン系共重合体を構成するために使用されるビニル芳香族化合物としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が例示される。

【0033】更に本発明においては、本発明の目的のひ

とつである被着体への安定した粘着力の観点からは、上記モノマーの中から選択された特定のモノマーの組み合わせからなる重合体を使用することが好ましく、かかる好ましい重合体の例としては下記(1)～(19)の組み合わせがあげられる。

- (1)エチレン 及び、炭素数3～20の α -オレフィン を必須とし、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- (2)エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- (3)エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体
- (4)プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られる請求項1記載のオレフィン系共重合体
- (5)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体
- (6)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体
- (7)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体
- (8)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
- (9)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
- (10)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体
- (11)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体
- (12)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体
- (13)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
- (14)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体
- (15)プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンを共重合して得られるオレフィン系共重合体

(16)プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びポリエン化合物からなるオレフィン系共重合体

(17)プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及び環状オレフィン化合物からなるオレフィン系共重合体

(18)プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

(19)プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィン、ポリエン化合物及びビニル芳香族化合物からなるオレフィン系共重合体

【0034】これらのうち、本発明の粘着剤が、特に低温環境下での安定した粘着力を有するという観点からは、下記の特定の組み合わせからなる重合体を使用することが好ましい。

(2)エチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体。

(3)エチレン、プロピレン、及び炭素数4～20の α -オレフィンを必須成分として、任意にポリエン化合物、環状オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択される1種類以上のモノマー成分を共重合して得られるオレフィン系共重合体

【0035】これらのうち、本発明の粘着剤の耐候性という観点からは、下記の特定の組み合わせからなる重合体を使用することが好ましい。

(9)エチレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

(10)エチレン、プロピレン、炭素数4～20の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体

【0036】次に、本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、示差走査熱量計(DSC)を用い、JISK 7122に準拠して測定した場合に、結晶の融解に基づく1J/g以上のピーク、及び結晶化に基づく1J/g以上のピークのいずれをも有しないことが好ましい。更には、本発明で使用されるオレフィン系共重合体のガラス転移温度(Tg)が、好ましくは-10℃以下、より好ましくは-20℃以下、特に好ましくは-25℃以下である。この条件を満足しない場合は、それを含んで構成される、粘着剤の低温環境下での安定した粘着力に劣る場合がある。

【0037】示差走査熱量計は、たとえばセイコー電子工業社製 DSC 220Cを用い、昇温及び降温過程のいずれも10℃/minの速度で測定を行う。

【0038】本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布(Mw/Mn)が5以下であることが好ましく、より好ましくは4以下であり、更に好ましくは3以下である。分子量分布が広すぎる場合には、低分子量成分のブリードアウトが増加し、それを含んで構成される粘着剤が、特に高温環境下での

安定した粘着力が十分でなかったり、使用後の被被覆体表面を汚染しやすくなる場合がある。

【0039】分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（たとえば、Waters社製、150℃/GPC装置）により行う。溶出温度は140℃、使用カラムは、たとえば昭和電工社製Shodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン（たとえば、東ソー社製、分子量68-8,400,000）を用いる。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、更にこの比（Mw/Mn）を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのo-ジクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400μlをインジェクションし、溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出する。

【0040】次に、本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、温度135℃におけるテトラリン溶媒による極限粘度 $[\eta]$ が好ましくは0.1~10.0dl/gであり、より好ましくは0.2~7.0dl/gであり、更に好ましくは0.3~5.0dl/gである。該極限粘度が低すぎると、得られるオレフィン系共重合体の耐熱性に劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤が、特に高温環境下での粘着力に劣る場合があり、一方、該極限粘度が高すぎると、得られるオレフィン系共重合体の柔軟性に劣る場合があるため、それを含んで構成される粘着剤の粘着力に劣る場合がある。

【0041】極限粘度 $[\eta]$ の測定は、135℃テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行う。サンプルは300mgを100mlテトラリンに溶解し、3mg/mlの溶液を調製した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを135℃（±0.1℃）の恒温油槽中で測定する。それぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いる。

【0042】次に、本発明で使用されるオレフィン系共重合体は、公知のチーグラ・ナッタ型触媒又は公知のシングルサイト触媒（メタロセン系等）を用いて製造することができるが、得られる重合体の組成分布の均一性という観点からは、公知のシングルサイト触媒（メタロセン系等）が好ましく、かかるシングルサイト触媒の例としては、たとえば特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開平9-87313号公報、特開平10-508055号公報、特開平11-80233号公報、特表平10-508055号公報、等に記載のメタロセン系触媒、特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公

報、特開平11-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-513489号公報、特開平10-338706号公報、特開平11-71420号公報記載の非メタロセン系の錯体触媒を例示することができるが、これらの中でも、一般的にはメタロセン触媒が使用され、その中でも好適なメタロセン触媒の例としては、シクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、かつ得られる重合体の柔軟性という観点からは、 C_1 対称構造を有する周期表第3族~第12族の遷移金属錯体が好ましい。更に、高分子量の重合体を得るに際してのメタロセン触媒を用いた好適な製造方法の例として、特願平11-206054の方法を例示することができる。

【0043】続いて本発明で使用される新規なオレフィン系共重合体と熱可塑性樹脂から導かれる、熱可塑性樹脂組成物について説明する。

【0044】本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂、(ii)本発明で使用されるオレフィン系共重合体を必須成分として含んでなる熱可塑性樹脂組成物である。それぞれの使用量は特に制限はないが柔軟性と耐熱性という観点からは、熱可塑性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂/オレフィン系共重合体の重量比が1/99~95/5であることが好ましく、より好ましくは3/97~90/10、特に好ましくは5/95~80/20である。

【0045】本発明で使用される熱可塑性樹脂組成物に用いられる成分(i)は、熱可塑性樹脂である。(i)は、公知の各種熱可塑性樹脂から広範に選択することができるが、たとえば高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等があげられる。好ましくは(i-1)ポリオレフィン系樹脂である。より好ましくは(i-2)炭素数2以上の脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、更に好ましくは、(i-3)炭素数3以上脂肪族オレフィンを主成分とするポリオレフィン系樹脂であり、特に好ましくは、(i-4)ポリプロピレン系樹脂である。

【0046】(i-4)ポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックシークエンス構造を主として有する結晶性のポリプロピレンで、ホモタイプやコモノマーを含むランダムタイプ、又は、多段重合によるブロックポリプロピレン等広範な構造のものが使用可能である。なお、該ポリプロピレン系樹脂は、気相重合法、バルク重合法、溶媒重合法及び任意にそれらを組み合わせて多段重合を採用することができ、

また、重合体の数平均分子量についても特に制限はないが、好ましくは10,000~1,000,000に調整される。

【0047】(i-4)ポリプロピレン系樹脂の結晶性の指標としては、たとえば、融点、結晶融解熱量などが用いられ、融点は80℃~176℃、結晶融解熱量は30J/g~120J/gの範囲にあることが好ましい。更には、融点は120℃~176℃、結晶融解熱量は60J/g~120J/gの範囲にあることが好ましい。結晶の融点が低すぎる、又は融解熱量が低すぎると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低下する場合があるため、それを含有する粘着剤の高温環境下での粘着力が低下する場合がある。

【0048】(i-4)ポリプロピレン系樹脂を製造する方法としては、一般的には、いわゆるチタン含有固体状遷移金属成分と有機金属成分を組み合わせて用いるチーグラ-ナッタ型触媒、又はシクロペンタジエニル骨格を少なくとも1個有する周期律表第4族~第6族の遷移金属化合物及び助触媒成分からなるメタロセン触媒を用いて、スラリー重合、気相重合、バルク重合、溶液重合等又はこれらを組み合わせた重合法で一段又は多段で、プロピレンを単独重合することによって単独重合体を得たり、又はプロピレンとそれら以外の炭素数2~12のオレフィンから選ばれる1種以上のオレフィンとを一段又は多段で共重合させることによって共重合体を得たりする方法をあげることができる。なお、市販の該当品を用いることも可能である。

【0049】本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物は、JIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(Ub(MPa))が下記式の関係を充足することが好ましい。

$$Ub \leq 1.5 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

より好ましくは、

$$Ub \leq 1.4 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

更に好ましくは、

$$Ub \leq 1.3 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

特に好ましくは

$$Ub \leq 1.2 \times Sb \times (Tb/100)^{3.3}$$

である。上記範囲を外れると、熱可塑性樹脂組成物の柔軟性に劣る場合があるため、得られる粘着剤の粘着力に劣る場合がある。なお、上記式において、Ubは(a)のJIS K7203に準拠し測定された曲げ弾性率(MPa)を表し、Tbは熱可塑性樹脂組成物中の(a)の添加重量部数(%)を表す。

【0050】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、必要に応じて他の公知の熱可塑性樹脂、ゴム、その他の成分を選択して適宜配合することが可能であり、本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物は、(i)熱可塑性樹脂、

(ii)本発明で使用するオレフィン系共重合体、(iii)その他のエラストマーを必須成分として含んでなる熱可塑性樹脂組成物として用いることもできる。(i)熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等々から選択して用いることができ、(iii)その他のエラストマーとしては、たとえば、エチレン/α-オレフィン系共重合体ゴム、エチレン/α-オレフィン/ポリエン系共重合体ゴム、スチレン系ゴムとしてスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水添スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)等、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、また必要に応じて、これらの組成物にその他の成分を添加することも可能であり、かかる添加可能な成分としては、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソプレン系樹脂等があげられる。

【0051】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、該オレフィン系共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの架橋を行うこともできる。架橋剤としては、ゴムの加硫に一般的に用いられている架橋剤を用いることができ、硫黄、フェノール樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、p-キノンジオキシム又はビスマレイミド系の架橋剤などを例示することができる。架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を併用してもよい。架橋促進剤としては、鉛丹、ジベンゾチアゾイルサルファイドなどの酸化剤を用いることができる。また分散剤として酸化亜鉛のような金属酸化物やステアリン酸などを併用してもよい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウムなどが用いられ、好ましくは酸化亜鉛又は酸化マグネシウムである。また、本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物は、架橋剤の存在下で動的架橋して架橋物を得ることができる。

【0052】本発明で使用する熱可塑性樹脂組成物を得る方法として、上記で説明した各成分を、通常の混練り装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練すればよい。混練り装置としては、

密閉式及び開放式のいずれの装置であってもよいが、不活性ガスによって置換できる密閉式タイプの装置が好ましい。混練り温度は、混合された構成成分のすべてが溶融する温度であり、通常160～250℃とされ、好ましくは180～240℃とされる。混練り時間は、混合された構成成分の種類、量及び混練り装置の種類に依存するため一概に論じられないが、加圧ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練り装置を使用する場合には、通常、約3～10分程度とされる。なお、混練り工程においては、各構成成分を一括して混練りしてもよく、また一部の構成成分を混練りした後、残部の構成成分を添加して混練りを継続する多段分割混練り法を採用することもできる。

【0053】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物の付加成分として、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤を適宜配合することができる。また、帯電防止剤、スリップ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0054】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスカー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等の充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等の鉱物油系軟化剤等を適宜配合することができる。

【0055】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として、難燃剤を適宜配合することができる。難燃剤の具体例としては、アンチモン系難燃剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ほう酸亜鉛、グアニジン系難燃剤、ジルコニウム系難燃剤等の無機化合物、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビストリス（2-シアノエチル）ホスホニウムクロリド、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート、トリス（トリプロモフェニル）ホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド等のりん酸エステル及びりん化合物、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペンタデカン等の塩素系難燃剤、ヘキサブロモベンゼン、エチレンビスジブロモノルボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモジペンタエリスリトール等の臭素系難燃剤及びそれらの混合物を例示することができる。

【0056】本発明で使用するオレフィン系共重合体及び、熱可塑性樹脂組成物は、付加成分として発泡剤を配合することにより、発泡体として使用することも可能である。かかる発泡に好適に使用し得る発泡剤の具体例

としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の幹発泡剤、N，N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、アゾカルボナミド、アゾイソプロチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゼンスルフォニルヒドラジン、p，p'-オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジド）、トルエンスルフォ波加工が要求される場合には、任意の極性ポリマーを添加することができる。かかる極性ポリマーの具体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又はニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導体等のスルフォニルヒドラジド等が例示できる。また発泡加工には適宜発泡助材を用いることができる。発泡助材の具体例としては、サリチル酸、尿素及びその化合物等を例示することができる。

【0057】本発明において、高周波加工が要求される場合には、任意の極性ポリマーを添加することができる。かかる極性ポリマーの具体例としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等のジカルボン酸やそのモノエステル、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和カルボン酸のビニルエステル及びそのアイオノマーから選ばれた1つ又は、2つ以上のコモノマーとの共重合体又は、多元共重合体が例示できる。

【0058】本発明の粘着剤は、粘着付与剤は必須の構成要素ではないが、タック性の向上その他の目的で添加してもよい。粘着付与剤としては、たとえば、ロジン、ダンマル等の天然ロジン樹脂、変性ロジン及びその誘導体、テルペン系樹脂及びその変性体、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族炭化水素系樹脂、アルキルフェノール樹脂、クロマンインデン樹脂のいわゆる粘着付与剤があげられる。これらのうち、テルペンフェノール、 α -ポリテルペン等のテルペン類が好ましい化合物である。具体的には、YSレジンTO-105、クリアロン（以上、ヤスハラケミカル社製）、アルコン、エステルガム、ペンセル（以上、荒川化学社製）等が例示される。

【0059】本発明の粘着剤は、本発明の粘着剤からなる層を含んで構成される層を少なくとも最外層の一つとして1層有する、2層以上の多層積層体として使用することもできる、かかる積層体としては、各層を構成する材料が相互に同じでも、異なってもかまわなく、かか

る各層を構成する材料としては、本発明に使用される熱可塑性樹脂組成物の他の公知の熱可塑性樹脂、ゴム、その他の成分から選択することが可能である。かかる材料のうち熱可塑性樹脂としては、各種エチレン系樹脂、各種ポリプロピレン系樹脂、各種ポリブテン系樹脂、各種ポリメチルペンテン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、エチレンとアクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンと酢酸ビニル系モノマーとの共重合体樹脂、エチレンとメタクリル酸系モノマーとの共重合体樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等々から選択して用いることができ、ゴムとしては、たとえば、エチレン/ α -オレフィン系共重合体ゴム、エチレン/ α -オレフィン/ポリエチン系共重合体ゴム、スチレン系ゴム、水添スチレン系ゴム、ジエン系ゴム、公知の架橋性ゴムが例示され、その他の成分としては、織布、不織布等から選ばれる材料、各種安定剤、各種添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤、難燃剤、高周波加工助材、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クロマン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びイソブレン系樹脂等があげられ、これらを適宜配合することができる。

【0060】上記粘着剤の製法は特に限定されないが、たとえば各成分をドライブレンド又は、通常の混練装置、たとえばラバーミル、ブラベンダーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ルーダー、二軸押出機等を用いて混練した後、インフレーション法やT型ダイスによる押出し法、1軸延伸法、2軸延伸法、カレンダーロール等によって、単層シート又はフィルムとして調製することもでき、また、インフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いて共押出法、押出コーティング法（押出ラミネート法ともいう。）などの技術を採用して積層シート又はフィルムとして調製することもできる。得られるシート又はフィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは0.001～5mm、さらに好ましくは0.005～2mm程度が好ましい。

【0061】本発明の粘着剤は、基材と粘着層からなる粘着シート又はフィルムとして用いる場合もある。基材としては、特に限定されるものではないが、たとえば熱可塑性樹脂であれば、結晶性ポリプロピレン、プロピレンの単独重合あるいはプロピレンと少量の α -オレフィンとのランダム又はブロック共重合体のポリプロピレン系樹脂、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンのポリエチレン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1-エチレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-n-ブチルアクリレー

ト共重合体、等があげられる。又、上記のものの任意の組合せによる混合物も使用できる。これらの中ではより効果的に柔軟性、粘着性、耐傷付き性に優れた組成物を与える観点から、粘着層に用いるオレフィン系共重合体との相性のよいポリエチレン系樹脂、又はポリプロピレン系樹脂が好ましく、又粘着層と基材とが層間で剥離することなく粘着性を有するには、粘着層と基材とで使用する熱可塑性系樹脂は同種のものが好ましく、リサイクル性にも優れる。更に、粘着層にもちいるオレフィン系共重合体と熱可塑性樹脂とのブレンド比で粘着層の粘着性を制御することができ、またブレンド系で熱可塑性樹脂の含有量を多くすることによって基材として使用することも可能である。

【0062】上記の基材は、単層のシート又はフィルムであってもよいが、2層以上の複合シート又はフィルムであってもよい。又、基材は無色透明であってもよいが、上記原材料を着色し、又は印刷を施すなどして、種々の用途に供することができる。

【0063】本発明の粘着シート又はフィルムは、基材層と粘着層をインフレーションフィルム製造装置やTダイフィルム製造装置などを用いて共押出法、押出コーティング法（押出ラミネート法ともいう。）などの技術を採用して積層シート又はフィルムとして調製することができる。得られるシート又はフィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは0.001～5mm、さらに好ましくは0.005～2mm程度が好ましい。

【0064】更に、粘着シート又はフィルムを、特に巻き物として使用する場合には、引き出し性すなわち自己剥離性という観点からは、剥離紙を挟んだり、離型剤、たとえば、シリコン系のものやポリエチレンイミンの長鎖アルキル基付加物を主成分とするもの等の塗膜が設けられ、自背面との親和性を更に低下せしめることができる。又、離型剤その他の添加剤を配合し、表面の滑り性を改善する等、必要に応じ各種の機能性添加剤を使用することは、本発明の効果を損ねない範囲内において可能である。

【0065】本発明により得られた粘着剤は、粘着シート又はフィルムとして包装梱包用、事務家庭用、電気絶縁又は識別用、固定又は結束用、補修用、ダクト工事用、マスキングテープ（シート又はフィルム）、保護用シート又はフィルムとして建築資材のステンレスやアルミ板、化粧合板、鋼板、樹脂板、ガラス、又は家電製品、精密機械、自動車ボディーの製造から加工工程に入るまでの積み重ね、保管、輸送時の傷の防止、曲げ加工、プレス加工の二次加工における傷を防止するための表面保護シート又はフィルム等に好適に用いられる。

【0066】本発明により得られたホットメルト接着剤は、ポリオレフィン系樹脂同士あるいはポリオレフィン樹脂と異種材料との接着に好適に用いられる。ここでいう異種材料としては紙、布、皮革、木材、各種合成樹

脂、金属、ステンレス、アルミ板、化粧合板、鋼板、石材、ガラス等があげられる。

【0067】接着方法は種々の方法が適用される。たとえば、ポリオレフィン樹脂成型体ともう一方の被着体との間の接着面に、溶融した本発明のホットメルト接着剤を塗布し、直ちに圧着する方法、あるいは本発明のホットメルト接着剤からなるテープ又はシートを両被着体間に挟み込み、熱風炉、熱プレス、高周波等により溶融させて接着する方法等のホットメルト接着において、一般的な接着方法がもちいられる。

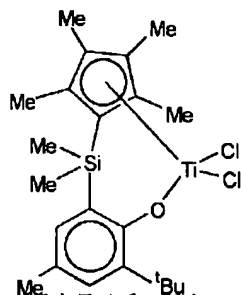
【0068】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは例示のためのものであり、本発明を限定するものではない。

【1】オレフィン系共重合体の合成（表1）

実施例1

拌羽根を備えた100LのSUS製重合器を用いて連続的にエチレン、プロピレン、1-ブテンの共重合を行った。すなわち、重合器下部から重合溶媒としてヘキサンを83L/時間、エチレン4.5Kg/時間、プロピレン1.9Kg/時間、1-ブテン17.1Kg/時間の速度で連続的に供給する。一方、重合器上部から重合器中の重合液が100Lとなるように連続的に重合液を抜き出す。触媒としてジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリイソブチルアルミニウム（以後TIBAと略記）をそれぞれ0.、0.12g/時間、0.640g/時間、2.314g/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。また、分子量調節を水素により行った。共重合反応は、重合器外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることで50℃で行った。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去して共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。以上の操作により、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合（重合体A）が4.4Kg/時間の速度で行われた。



ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ

シ）チタニウムジクロライド

【0069】【2】オレフィン系共重合体の分析

（1）IR測定

オレフィン系共重合体をIRで分析したところ、720 cm⁻¹にエチレンのメチレン横ゆれ振動、1154 cm⁻¹にプロピレンのメチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動、770 cm⁻¹に1-ブテンのエチル分岐由来のメチル基横ゆれ振動が観察され、各モノマー成分が共重合していることが確認された。

（2）極限粘度[η]

135℃テトラリン中でウベローデ粘度計を用いて行った。サンプルは300mgを100mlテトラリンに溶解し、3mg/mlの溶液を調整した。更に当該溶液を1/2、1/3、1/5に希釈し、それぞれを135℃（±0.1℃）の恒温油槽中で測定した。それぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた値を平均して用いた。

（3）分子量分布測定

分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（Waters社製、150C/GPC装置）により行った。溶出温度は140℃、使用カラムは昭和電工社製Sodex Packed Column A-80M、分子量標準物質はポリスチレン（東ソー社製、分子量68-8,400,000）を用いた。得られたポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、更にこの比（Mw/Mn）を分子量分布とする。測定サンプルは約5mgの重合体を5mlのオージクロロベンゼンに溶解、約1mg/mlの濃度とする。得られたサンプル溶液の400μlをインジェクションした。溶出溶媒流速は1.0ml/minとし、屈折率検出器にて検出した。

（4）示差走査熱量計（DSC）測定

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製DSC220C）を用いて、昇温及び降温過程のいずれも10℃/分の速度で測定を行った。

【0070】【3】表面保護用粘着シート評価（表2）

実施例2

オレフィン系共重合体（重合体A）90重量部とエセレンEPX KS37G1（住友化学工業社製、MFR=2.5g/10分）を10重量部となるようにブラベンダー社製プラスチコーダーPLV151型を用いて、温度200℃、スクリー回転数10rpmで2分間予備混練を行った後、80rpmで10分間混練を行い粘着剤を得た。この粘着剤と、基材としてホモポリプロピレン（住友化学工業社製、MFR=10g/10分）とをそれぞれ100μmフィルム成形したのち、張り合わせ200℃オープン上で加熱融着を行い、表面保護用粘着シートを得た。

【0071】実施例3

オレフィン系共重合体（重合体A）80重量部とエクセレンEPX KS37G1（住友化学工業社製、MFR＝2.5g/10分）を20重量部となるように実施例2と同様に行った。

【0072】実施例4

オレフィン系共重合体（重合体A）70重量部とエクセレンEPX KS37G1（住友化学工業社製、MFR＝2.5g/10分）を30重量部となるように実施例2と同様に行った。

【0073】実施例5

実施例4の粘着剤と、基材としてエクセレンEPX KS37G1（住友化学工業社製、MFR＝2.5g/10分）とを、プラコー（株）社製インフレフィルム成形機を用いて積層フィルム加工した。具体的には、該粘着剤をφ50mm、L/D＝28の押出機から190℃にて押出し、一方、エクセレンEPX KS37G1をφ50mm、L/D＝28の押出機から190℃にて押出し、この両者をダイ径φ150mm、ダイリップ2mm、ダイス温度190℃の多層インフレダイに供給し、基材の片面に粘着剤が積層されるようにして、ブロー比1.5、引取速度5m/分でインフレーション成形することにより、全厚み100μm、厚み比1/1の積層フィルムを製造した。

【0074】実施例6

実施例5の粘着剤と、基材としてホモポリプロピレン（住友化学工業社製、MFR＝7g/10分、）とを、CBCテック社製3種3層共押出Tダイ（ダイ幅：600mm）を用いて積層フィルムに加工した。具体的には、該粘着剤をφ40mm、L/D＝32の押出機から230℃にて押出し、一方、該ホモポリプロピレンをφ40mm及びφ50mmの2台の押出機（ともにL/D＝32）から230℃にて押出し、これらをフィードブロックで2種2層構成とした上でTダイから押出した後、20℃に温調したチルロールで冷却固化し、粘着層の厚さが50μm、基材層の厚さが50μmのフィルムを得た。

【0075】比較例1

エチレン-α-オレフィン共重合体（ダウ社製、商品名アフィニティPF1140、 $[\eta]$ 0.98dl/g、 M_w 1.7×10⁵、 M_w/M_n 2.3、融点97.5℃、融解熱86J/g）を粘着層として用いた以外は、実施例2と同様に行った。

【0076】（性能試験）

1. 剥離強度

実施例2～6及び比較例1の粘着シート又はフィルムをメラミン塗装した鋼板（関西ペイント社製）に貼り付け、5Kgのゴム被覆ローラーで圧着後23℃で30分間放置し、剥離幅25mm、ピール角度180°、剥離速度500mm/min、23℃で粘着シート又はフィルムを剥がした際に要する力を測定した。同様に-20

℃で30分間放置し、-20℃で剥がした際に要する力も測定した。

2. 経時剥離力

前項と同様な方法で塗装板に貼着し、熱風循環式オーブン中で、90℃×15時間放置し、各塗装板の温度が23℃まで冷めた後、剥離幅25mm、ピール角度180°、剥離速度500mm/minで粘着シート又はフィルムを剥がした際に要する力を測定した。

3. 汚染性評価

前項の経時剥離試験の終わった後、剥離された塗装板の表面を目視で観察し、外観の汚染による曇りの有無を評価した。実施例2～6及び比較例1の結果を表2に示す。

【0077】[4] ホットメルト接着評価（表3）

実施例7

オレフィン系共重合体（重合体A）50重量部とアルコンP-125（荒川化学社製）50重量部とを180℃、30分間で完全熔融させ、粘着剤を得た。次に、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（MI＝2のポリプロピレンを用いた25μm）との間に得られた粘着剤を50μmの厚みで塗布し、60℃×1Kg/cm²×1分間の条件でポリプロピレンフィルムを圧着し、そのまま23℃で15時間放置した。この試験片（25mm×50mm）を用いて剥離試験（ピール角度180°、剥離速度300mm/min、23℃）を行った。

【0078】比較例2

実施例7のオレフィン系共重合体（重合体A）のかわりにエチレン-酢酸ビニル共重合体（MI＝7、酢酸ビニル含量28重量%）を用いた以外は同様な方法で評価を行った。実施例7及び、比較例2の結果を表3に示す。

【0079】

【表1】

		実施例1 重合体A
重合温度	℃	50
エチレン	Kg/h	4.5
プロピレン	Kg/h	1.9
1-ブテン	Kg/h	17.1
*1 (f)	g/h	2.314
*2 (g)	g/h	0.640
*3 (h)	g/h	0.012
結晶融点	℃	なし
結晶融解熱量	kJ/g	なし
結晶化温度	℃	なし
結晶化熱量	kJ/g	なし
極限粘度 $[\eta]$	dl/g	0.89
GPC M_w/M_n		1.9
引張(JIS K 6251)		
切断時強さ	MPa	0.07

*1 (f) : トリイソブチルアルミニウム

*2 (g) : トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフ

ルオロフェニル) ポレート

* 3 (h) : ジメチルシリル (テトラメチルシクロペン
タジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2
-フェノキシ) チタニウムジクロライド

【0080】

【表2】

[g/25mm]

	23℃剥離強度	-20℃剥離強度	経時剥離力	汚染性
実施例2	600	140	800	なし
実施例3	900	200	120	なし
実施例4	120	80	80	なし
実施例5	550	20	20	なし
実施例6	600	170	10	なし
比較例1	8	0	0	なし

【0081】

【表3】

[g/25mm]

	23℃剥離強度	-20℃剥離強度
実施例8	4000	500
比較例2	130	5

【0082】【5】熱可塑性樹脂組成物の評価

表4と表5に示す配合を、ブラベンダー社製プラスチック
ーダーPLV151型を用いて、温度200℃、スクリ
ュー回転数10rpmで2分間予備混練を行った後、8
0rpmで10分間混練を行った。該組成物をJISK
6758に準拠してプレス成形を行ない、シートを
作成した。実施例に記した熱可塑性樹脂組成物の諸特性
は次の方法により測定した。

引張試験：JISK6251

試験片形状 ダンベル状3号型

引張速度 200mm/min

試験片の数 3個

引張切断伸びEB (%)は、以下、イレギュラーな低伸び切

$$EB = -28799 \times Pa5 + 65859 \times Pa4 - 48394 \times Pa3 + 12995 \times Pa2 - 1086 \times Pa + 870.15 \quad \dots (式4)$$

(式4)をPa=0.20~0.60の領域で最少二乗
法を用いて直線回帰して、勾配S[2/6]を求めた。

$$S[2/6] = 0.98$$

$$S[2/6] \geq -800$$

【0084】

【表4】

		実施例			
		9	10	11	12
重合体A	wt%	20	30	40	50
PP-1	wt%	80	70	60	50
Pa		0.20	0.30	0.40	0.50
引張 (JIS K 6251)					
切断時伸び(EB)	%	890	860	830	730

PP-1: 230℃、2.16kg荷重のMIが2.8
(g/10min)であり、エチレンを3.7重量%含
み、20℃キシレン可溶成分が3.2%であるプロピレ
ン-エチレンランダム共重合体樹脂

断の結果を割愛する為に、測定結果の中央値の80%以
下の引張切断伸びを示す結果を割愛し、残りの測定結果
を相加平均して求められる数値を用いた。

【0083】【6】計算

本発明のオレフィン系共重合体とポリプロピレン系樹脂
をブレンドして得られた実施例9~14の熱可塑性樹脂
組成物及び、実施例15に示すポリプロピレン樹脂の引
張切断時伸びEB(%)と樹脂組成物中のオレフィン系
共重合体の重量分率(Pa)の関係を曲線回帰したとこ
ろ、下記の5次回帰式が得られた。寄与率(R2)は
0.9745であった。

勾配S[2/6]は以下の値となり、(式1)の関係を
充足した。

$$\dots (式1)$$

【0085】

【表5】

		実施例		
		13	14	15
重合体A	wt%	60	70	0
PP-2	wt%	40	30	100
Pa		0.60	0.70	0.00
引張 (JIS K 6251)				
切断時伸び(EB)	%	750	850	870

【0086】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によって、
使用温度範囲に係らず低温環境下や高温環境下でも極端
な経時変化することなく好適な粘着性を維持し、使用後

の被被覆体表面を汚染することなく剥離性に優れた粘着シート又はフィルムを提供することができた。また、本発明によって、有機溶剤を用いなくて接着し、接合体の置かれる環境温度に係らず低温環境下や高温環境下で

も、極端な経時変化することなく好適な接着性を維持した、新規なホットメルト接着剤を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 穂積 英威
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA07 AB01 AB03 FA04
4J040 DA031 DA041 DA092 JA09
JB01 JB09 LA01